

• Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine
Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFIELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 28. Dezember 1934

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

	Seite
F. W. BERGSTROM-California: Einwirkung von Kaliumamid auf Schwefel in flüssigem Ammoniak. Mit 1 Figur im Text. (5. September 1934.)	113
G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Zur Korrosion der gekupfernen Stähle. (15. November 1934.)	124
O. HÖNIGSCHMID und R. SCHLEE-München: Revision des Atomgewichtes des Tantals. Analyse des Tantalpentabromids. Mit 1 Figur im Text. (3. November 1934.)	129
ERHARD GRUNER-Dresden: Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Sili- katen. VIII. Die Gültigkeit der HÜTTIG'schen Gleichung bei Permutiten. (14. November 1934.)	142
M. A. PORTNOW und B. B. WASSILIEW-Leningrad: II. Die Ammoniakate von Calcium- und Bariumnitraten. Mit 2 Figuren im Text. (8. November 1934.)	149
OTTO RUFF und GUSTAV MILTSCHITZKY-Breslau: Das Kohlenoxyfluorid COF_2 . Mit 1 Figur im Text. (4. November 1934.)	154
F. SAUERWALD und H. GROSS-Breslau: Über die praktische Unterscheidung von Ausscheidungs- und Martensithärtung. (7. November 1934.) . . .	159
G. VON HEVESY und W. DULLENKOPF-Freiburg i. Br.: Über das Tetra- fluorid des Zirkons und Hafniums. Mit 1 Figur im Text. (13. August 1934.)	161
G. VON HEVESY und W. DULLENKOPF-Freiburg i. Br.: Zur Frage des Um- wandlungsproduktes des Kaliums. (19. September 1934.)	167
WESLEY G. LOWE und D. J. BROWN-Lincoln: Kinetik der Oxydation von Salpetrigsäure durch Chlor- und Bromsäure. (18. September 1934.)	173
F. ROLL und W. PULEWKA-Leipzig W 34: Beitrag zur Entstehung der Reib- oxydation. Mit 3 Figuren im Text. (8. November 1934.)	177
D. TOTOIESCU-Cernăuți (Rumänien): Über das Verhalten wäßriger Ammonium- sulfidlösungen zum Manganoion. (12. November 1934.)	182
GEORGE W. WATT und W. C. FERNELIUS-Columbus (Ohio): Metallsalze von Diazoamidobenzol. (1. November 1934.)	187
W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF-Marburg: Über Selenstickstoff. (20. November 1934.)	193
W. STRECKER und C. MAHR-Marburg: Über Tellurstickstoff. (20. November 1934.).	199

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- Z. KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEW: Über den Mechanismus von Fällungs-
vorgängen. XV. Vorgänge, welche beim Fällen von Ba^{2+} , Pb^{2+} oder
 SO_4^{2-} -Ionen als Bariumsulfat oder als Bleisulfat verlaufen. (3. Dezember 1934.)
- H. HARALDSEN: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 62. Das
System Rhenium-Phosphor. (7. Dezember 1934.)
- J. HOFFMANN: Ursachen wechselnder spezifischer Gewichte und Veränderungen
der Bleioxyde durch Verreiben und Konstantdruckbeanspruchung. (9. De-
zember 1934.)
- R. SCHWARZ und F. HEINRICH: Über ungesättigte Siliciumhydride. (9. De-
zember 1934.)
- J. DUBSKÝ und T. BERGER: Komplexsalze des Brechweinsteins. (9. Dezember
1934.)
- S. BODFORSS, K. KARLSSON und H. SJÖDIN: Verbindungen des dreiwertigen
Vanadins. (10. Dezember 1934.)
- W. HIEBER und E. ROMBERG: Über Metalcarbonyle. XX. Die Metallhexa-
carbonyle der Chromgruppe, ihre Bildungsweise und der Reaktions-
mechanismus derselben. (12. Dezember 1934.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 221, Heft 2

28. Dezember 1934

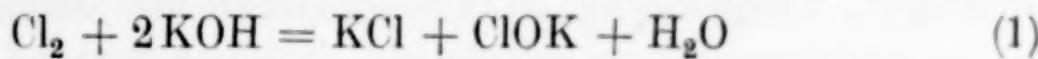
Einwirkung

von Kaliumamid auf Schwefel in flüssigem Ammoniak

Von F. W. BERGSTROM¹⁾

Mit einer Figur im Text

Die vorliegende Untersuchung, die sich mit der Einwirkung von Kaliumamid auf Schwefel in flüssigem Ammoniak beschäftigt, ist eine Fortsetzung der früheren Arbeit über Reaktionen des Typus²⁾



Reaktion zwischen Kaliumamid und Schwefel

Eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak reagiert bei -33° schnell mit rhombischem Schwefel; es bildet sich zuerst ein anscheinend amorpher gelber Niederschlag, der sich mit weiterem Schwefel leicht zu homogenen gelben oder roten Lösungen vereinigt, aus denen bei niederen Temperaturen kristallisierte Stoffe nicht erhalten werden können. Wenn sich noch mehr Schwefel löst, geht die Farbe in ein sehr tiefes Rot, dann in ein grünstichiges Rot über, wonach anzunehmen ist, daß unter diesen Bedingungen sich Schwefel selbst in Ammoniak löst³⁾.

¹⁾ Aus dem englischen Manuscript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ F. W. BERGSTROM, Journ. of physical. Chem. **30** (1926), 15.

³⁾ Schwefel löst sich in flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur langsam unter Bildung schmutziggrüner Lösungen, die im durchfallenden Licht rot erscheinen.

O. RUFF u. E. GEISEL, Ber. **38** (1905), 2659; E. C. FRANKLIN u. C. A. KRAUS, Am. chem. Journ. **20** (1898), 830; H. MOISSAN, Compt. rend. **132** (1901), 510; O. RUFF u. L. HECHT, Z. anorg. Chem. **70** (1911), 49; vgl. F. W. BERGSTROM, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 2319.

Reines Ammoniak bei -33° löst Schwefel nur außerordentlich langsam, aber Polysulfide der Alkalimetalle scheinen diesen Vorgang zu beschleunigen, obwohl es sicher ist, daß in einigen Fällen bestimmte Verbindungen nicht gebildet werden. Das schwefelreichste Polysulfid, welches E. ZINTL, J. GOUBEAU und W. DULLENKOPF [Z. phys. Chem. A **154** (1931), 1] in flüssigem Ammoniak erhielten, war Na_2S_6 (Na_2S_7 ?). Schwefel löst sich in einer Lösung von K_2S_4 in flüssigem Ammoniak weit unter dieser Temperatur (-33°).

Hydrolyse des in Ammoniak unlöslichen gelben Niederschlages liefert Kaliumsulfid und Kaliumsulfit, woraus hervorgeht, daß eine Reaktion nach Gleichung (1) vor sich geht. Versuche zur Bestimmung von Sulfid und Sulfit waren von vornherein kaum ratsam, weil wahrscheinlich die beiden Stoffe in denselben Verhältnissen erhalten worden wären, unabhängig davon, ob das unhydrolysierte Gemisch ein Salz einer Säure des zweiwertigen Schwefels, wie etwa $S(NHK)_2$ enthielt¹⁾ oder nicht.

Die Gleichungen, welche diese Reaktionen darstellen, könnten am besten festgelegt werden durch die wirkliche Trennung der entstandenen Produkte; aber alle Versuche hierzu schlugen fehl. Der in Ammoniak unlösliche Niederschlag kann nicht zerlegt werden, weder durch wiederholtes Ausziehen mit flüssigem Ammoniak, noch durch Einwirkung auf unzureichende Schwefelmengen zur vollständigen Überführung in ammoniaklösliche Stoffe. In gleicher Weise erwies es sich als unmöglich, einen der Bestandteile des ammoniaklöslichen Gemisches in unveränderter Form durch das Salz eines Schwermetalles auszufällen.

Demnach war es erforderlich, weniger unmittelbar vorzugehen, indem man die Verhältnisse bestimmte, nach welchen Kaliumamid und Schwefel miteinander reagieren, und die Gewichtsänderungen bei diesen Reaktionen ermittelte.

Reaktion bei — 33°

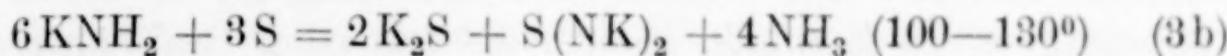
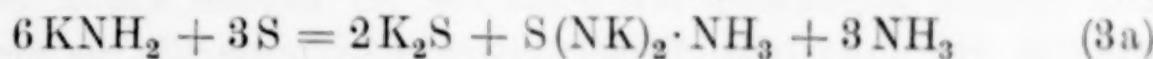
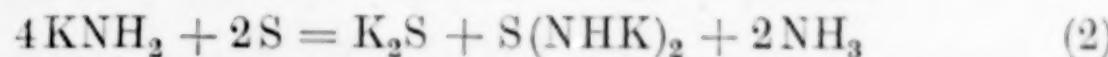
1. Überschüssiges Kaliumamid

Wenn Schwefel mit Kaliumamid im Überschuß reagiert, findet ein Gewichtsverlust des Systems statt, der in der folgenden Weise bestimmt werden kann. Eine gewogene Schwefelmenge wird bei —33° in flüssiges Ammoniak gebracht, das einen bekannten Überschuß an Kaliumamid enthält. Das sich entwickelnde Gas wird gesammelt und das Gefäß vor und nach der Reaktion im luftleeren Zustand gewogen, woraus man die Angaben erhält, aus denen der Ammoniakverlust berechnet werden kann.

Diese Verluste betrugen nach den Versuchen ungefähr 0,95 und 1,25 Mole für ein Atom reagierenden Schwefels, wenn das benutzte Gefäß nachher bei Raumtemperatur und bei 100—130° ausgepumpt wird. Bei der Reaktion wird eine kleine Menge Stickstoff abgegeben; es werden aber keine merklichen Mengen N_2 beim folgenden Erwärmen des Niederschlages im Vakuum erhalten.

¹⁾ H. BASSETT u. R. G. DURRANT, Journ. chem. Soc. 1927, 1402.

Bei den Gleichungen (2) und (3) ist das Verhältnis NH_3/S (Verlust an NH_3 für je 1 Atom des in Reaktion getretenen Schwefels) gleich 1,00 in Übereinstimmung mit dem ersten der oben angeführten Werte.



Man kann auch noch viele andere Gleichungen an Stelle von (2) und (3) schreiben; diese sind aber zur Zeit die einfachsten und wahrscheinlichsten. Weiterhin werden wir $\text{S}(\text{NHK})_2$ als Kaliumsulfazylit (oder Kaliumammonosulfoxylat) und $\text{S}(\text{NK})_2$ als Kaliumsulfazylat (Kaliumammonosulfat) bezeichnen. Die Gleichung (3b) zeigt die Wirkung der Wärme auf das der Reaktion (3a) entstandene Reaktionsgemisch. Das gefundene Verhältnis $\text{NH}_3/\text{S} = 1,25$ ist in ziemlicher Übereinstimmung mit dem nach (3b) berechneten Wert 1,33.

Der Verlust von einer Molekel Ammoniak beim Erhitzen stimmt besser überein mit Gleichung (3) als mit (2), wenn man nicht annimmt, daß die folgende Umsetzung bei $100-130^\circ$ stattfindet:



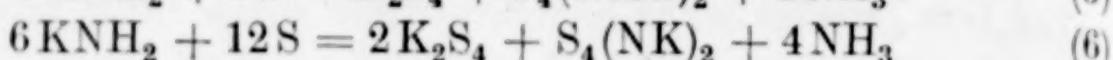
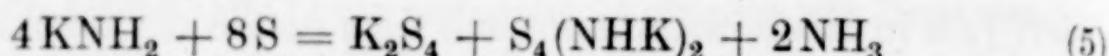
Die Gleichung (3) ist jedoch aus später zu erörternden Gründen vorzuziehen.

Es ist von einiger Bedeutung, daß während der Reaktion bei -33° geringe Mengen von Stickstoff abgegeben werden, obwohl beim Erhitzen des trockenen Niederschlages im Vakuum weiterer Stickstoff nicht frei wird. Die Natur der für diese Gasentwicklung maßgebenden Nebenreaktion ist unbekannt [vgl. Gleichung (10)]. Eine Zersetzung $\text{S}(\text{NK})_2 = \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2$ ist wegen der Beständigkeit des Reaktionsgemisches in der Wärme unwahrscheinlich.

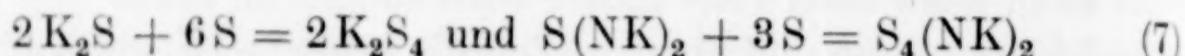
2. Überschüssiger Schwefel

Wenn ein Stück Schwefel bei -33° in eine Kaliumamidlösung gebracht wird, findet sehr schnelle Reaktion statt, die zur Bildung des bereits erwähnten, wenig löslichen Niederschlages führt. Der Punkt, bei dem das ganze Kaliumamid in Reaktion getreten ist, entspricht der Bildung der Höchstmenge an Niederschlag, kann aber nicht genau bestimmt werden. Es läßt sich jedoch der Endpunkt, der dem Verschwinden des Niederschlages entspricht, feststellen, insbesondere wenn die Reaktion in 5 oder 10 Minuten abläuft. Das

Verhältnis S/KNH₂ ergab sich zu 1,95 in Übereinstimmung mit einer der folgenden Gleichungen:

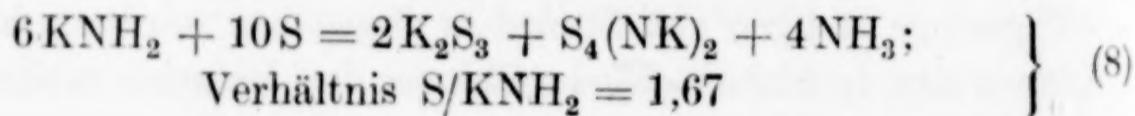


Die Gründe zugunsten von Reaktion (6) werden später besprochen werden. Um von den Stoffen nach Gleichung (3) zu denen nach Gleichung (6) zu kommen, müssen die folgenden Reaktionen statt finden¹⁾:



Die Verbindung S₄(NK)₂ stellt eine neue Klasse von Stoffen dar. In mancher Beziehung steht sie den Polysulfiden nahe, weil ein Teil des Schwefels durch Alkalimetalle oder Amide in flüssigem Ammoniak entfernt werden kann und wahrscheinlich auch durch Schwermetallsalze. Demnach kann sie ohne Zweifel nicht betrachtet werden als Salz einer Ammono-Polythionsäure. Bis zur genauen Aufklärung der Konstitution soll sie vorläufig als Kaliumtrithiosulfazylat bezeichnet werden.

Wenn die Reaktion zwischen dem wenig löslichen gelben Gemisch und Schwefel im Laufe von 1—4 Stunden durchgeführt wird, so zeigt sich, daß praktisch der gesamte Niederschlag verschwunden ist, wenn das Verhältnis S/KNH₂ etwa 1,6 beträgt. (Diese Zahl konnte nicht genau bestimmt werden.) Hierdurch wird die folgende Reaktion nahegelegt:

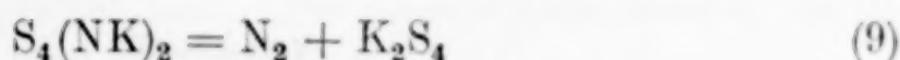


Allerdings ist es auch möglich, daß Stoffe mit weniger Schwefel als S₄(NK)₂ in Lösung sind und daneben eine äquivalente Menge von K₂S₄²⁾.

¹⁾ Es ist bekannt, daß K₂S₄ bei Behandlung von K₂S mit Schwefel entsteht, wenn die Reaktion solange fortschreitet, bis der gelbe Niederschlag von K₂S₂ gerade verschwunden ist (schnelle Reaktion). [F. W. BERGSTROM, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 147.]

²⁾ Bei einer früheren Untersuchung über die Einwirkung von Schwefel auf eine Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak (vgl. vorstehende Anm.) war die Existenz von K₂S₃ nicht erkannt worden, weil die Reaktion zu schnell durchgeführt wurde. Bei einer noch unveröffentlichten Untersuchung haben L. S. HANNIBAL und der Verfasser gefunden, daß ein Niederschlag von K₂S₂ sich langsam auflöst in flüssigem Ammoniak, das die äquimolekulare Menge K₂S₄ enthält. E. ZINTL, J. GOUBEAU und W. DULLENKOPF (Anm. 3, S. 113) haben gezeigt, daß sich K₂S₃ bildet, wenn eine Lösung von Kaliumpolysulfid in flüssigem Ammoniak mit Natrium titriert wird. Es ist von Interesse, daß bei einigen Versuchen die Gegenwart von K₂S₃ nicht nachgewiesen werden konnte.

Die Reaktionen (6) und (8) erfolgen ohne Stickstoffentwicklung. Die Reaktionsgemische lassen sich ohne Zersetzung auf 60—80° erwärmen. Bei 130—140° wird praktisch der gesamte Stickstoff als Gas entwickelt, wobei sich Kaliumpolysulfide bilden nach der Gleichung:

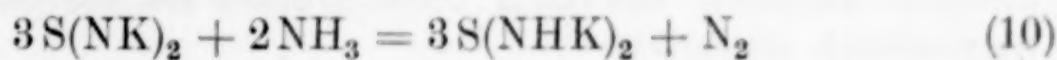


Aus der so entwickelten Stickstoffmenge (0,15 Mole/1 Mol Kaliumamid) gegenüber einem theoretischen Wert von 0,167) und aus dem Gewichtsverlust der Reaktion [gef.: $NH_3/KNH_2 = 0,654$ aus dem Gewicht des Rohres nach Evakuieren bei 60—80°; der theoretische Wert aus (6) und (8) ist 0,667] haben wir weitere Beweise für die Richtigkeit der Gleichungen (6) und (8). Diese Ergebnisse zeigen überdies, daß Gleichung (5) unrichtig ist, da ein Stoff der Zusammensetzung $S_4(NHK)_2$ sich beim Erhitzen unter Abgabe gleicher Volumina N_2 und NH_3 zersetzen sollte. Es wurde jedoch nur wenig Ammoniak erhalten.

Wahrscheinlich reagieren 2 Äquivalente Schwefel mit 1 Mol Kaliumamid unter Bildung verwickelterer Mischungen als durch die Gleichungen (6) und (8) angegeben werden. Die Farbe der Lösung nach Beendigung der Reaktion geht bei kurzem Stehen oft von gelb in tiefrot über, wodurch die Bildung von Kaliumpolysulfiden mit 5 oder mehr Atomen Schwefel angezeigt wird. Die trockenen Reaktionsgemische zeigen nicht nur verschiedene Farben, sondern auch Unterschiede in der Temperatur des beginnenden Schmelzens. Dies bedeutet wahrscheinlich, daß wir es mit Gleichgewichten zwischen K_2S_4 , K_2S_3 , K_2S_x , $S_4(NK)_2$ und $S_n(NK)_2$ zu tun haben¹⁾.

Reaktion zwischen Schwefel und überschüssigem Kaliumamid oberhalb des normalen Siedepunktes

Bei Raumtemperatur oder etwas darunter reagiert Schwefel mit überschüssigem Kaliumamid wie bei — 33°, aber im allgemeinen unter Entwicklung von mehr Stickstoff. Dieser überschritt bei keinem Versuch 0,127 Mole/1 Atom Schwefel; auch wurde nicht mehr Stickstoff erhalten, wenn man das Reaktionsgemisch $3\frac{1}{2}$ Wochen im verschlossenen Rohr stehen ließ. Möglicherweise entspricht die Bildung dieses geringen Stickstoffbetrages der Reaktion



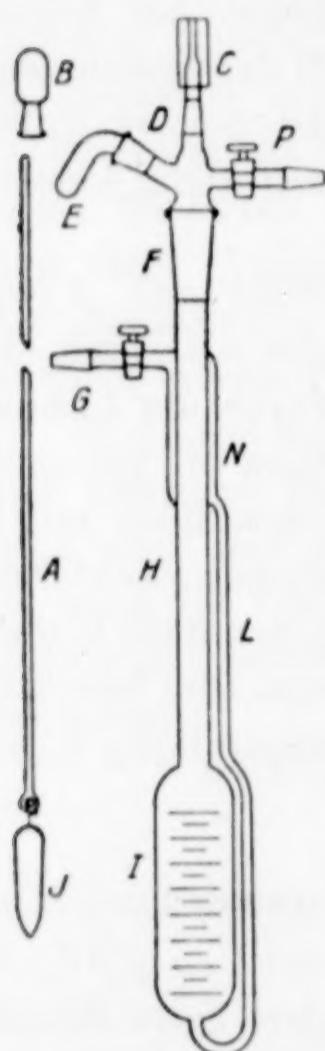
¹⁾ Solche Änderungen in der Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches üben keinen Einfluß aus auf die bei der Reaktion abgegebene Ammoniakmenge oder auf die beim Erhitzen entstehende Gasmenge.

Es gibt jedoch hierfür keine Beweise. Das Verhältnis NH₃-Verlust/S erreicht bei einigen Versuchen den Wert 1,44, für den z. Z. keine zufriedenstellende Erklärung vorhanden ist. Die Frage nach dem Verlauf der Reaktion bei Raumtemperatur muß daher offen bleiben.

Versuchsteil

Das Verhältnis, nach dem Schwefel und Kaliumamid miteinander reagieren, wurde bestimmt mit Hilfe des Gerätes aus Pyrexglas, das in Fig. 1 dargestellt ist¹⁾.

Es besteht aus einem graduierten Rohr *I* von etwa 30 mm Durchmesser, an welches oben das Rohr *H* von 12 mm Durchmesser und



20 cm Länge angeschmolzen ist; dies endet oben in einem auswechselbaren Normalschliff *F* (Nr. 12 American Standard). Gasförmiges Ammoniak wird durch den Hahn *G* und den ringförmigen Raum *N* unten in *I* eingeleitet²⁾. In *F* paßt ein Schliff mit einem Ansatz *E*, einem Hahn *P* [durch den Ammoniakgas durch einen Quecksilberverschluß zu einem Gassammelturm³⁾ geht] und einem kleinen Normalschliff *D* (Nr. 5) mit kurzem Glasrohr am oberen Ende. Ein Stück Druckschlauch *C* ist über dies Glasrohr geschoben, durch dessen Öffnung der Stahlstab *A* gesteckt wird, der am unteren Ende einen kleinen Ring trägt, um ein gegossenes Schwefelstück *J* zu halten. Wenn man *C* entfernt, wird ein Schliffstück *B* über *D* geschoben, und das Gerät kann dann als Wägegefäß wie bei C. A. KRAUS⁴⁾ benutzt werden.

Normalschliffe (Nr. 5) werden auf *G* und *P* aufgesetzt, um das Reaktionsgefäß mit einer Quelle

Fig. 1
KNH₂ + S in NH₃

¹⁾ Vgl. das Gerät von C. A. KRAUS und C. Y. CHIU, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 2002 und von F. W. BERGSTROM, Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 146.

²⁾ Das Reaktionsgefäß steht in einem Dewargefäß geeigneter Größe; es wird durch einen gespaltenen Gummistopfen gehalten, der das Herausnehmen für die Wägung erlaubt; in ihm sind auch kleine Rohre zur Einführung von flüssigem Ammoniak aus einem Vorratszylinder und für das Entweichen von Ammoniakgas angebracht.

³⁾ W. C. FERNELIUS u. F. W. BERGSTROM, Journ. of physical. Chem. **35** (1931), 742.

⁴⁾ C. A. KRAUS u. H. S. NUTTING, Journ. Am. chem. Soc. **54** (1932), 1623; C. A. KRAUS u. F. E. TOONDER, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 3548; C. A. KRAUS u. C. L. BROWN, Journ. Am. chem. Soc. **52** (1930), 4034.

für trockenes Ammoniak und mit einem regelbaren Quecksilberblasenzähler und Gassammelturm verbinden zu können. Die Verbindungen werden hergestellt durch biegsame Bleirohre (3 mm äußerer Durchmesser), die beiderseitig an kurze Kupferrohre von 5 mm Durchmesser gelötet sind. Die Kupferrohre werden an die auswechselbaren Schliffstücke angekittet.

Die Beschreibung eines typischen Versuchs kann abgekürzt werden, da viele der Operationen denen von KRAUS und CHIU¹⁾ ähnlich sind.

1. Ammoniak wird im Reaktionsgefäß kondensiert, bis dies zur Hälfte gefüllt ist. 2. Ein Röhrchen mit einer gewogenen Menge Kalium wird durch Schliff *F* eingeführt, der dann wieder verschlossen wird. Die beiden Enden des Kaliumrörchens werden vor dem Einwerfen abgebrochen. 3. Ein oberflächlich oxydierter Eisennagel wird an *A* aufgehängt und in die Lösung eingeführt, um das Kalium in Kaliumamid zu verwandeln. Der Nagel wird dann nach *H* heraufgezogen und von Amid befreit, indem man Ammoniak darauf kondensiert. 4. Der Eisennagel wird durch das gewogene Schwefelstück *J*²⁾ ersetzt, welches allmählich in die Kaliumamidlösung eingesenkt wird, indem man den Stab *A* durch *C* gleiten lässt. Die Lösung wird während der Reaktion durch einen am Boden des Gefäßes eingeführten Ammoniakstrom gerührt. Wenn sich der zuerst gebildete gelbe Niederschlag gerade gelöst hat, wird *J* nach *H* hochgezogen und gewaschen. Es wird dann in ein verschlossenes Rohr gebracht und gewogen. Diese Arbeitsweise wird bisweilen abgeändert, indem man den größten Teil des Schwefels durch den Ansatz *E* einfüllt und das Stück *J* nur benutzt, um den genauen Endpunkt der Reaktion zu erkennen.

Nach Beendigung des Versuches wird das Ammoniak aus dem Gefäß verdampft, das Gummistück *D* durch den Schliff *B* ersetzt und das Gefäß mit einer Töplerpumpe bei verschiedenen Temperaturen ausgepumpt, um die Gewichtsänderungen bei der Reaktion festzustellen. Diese Gewichte werden abgezogen von dem Gewicht des Gefäßes vor der Reaktion, zu dem die Gewichte des Glasröhrchens, des Kaliumamids und des gelösten Schwefels hinzuzufügen sind, um die Ammoniakverluste zu erhalten. Die Gewichtsänderungen des reagierenden Systems wurden auch bestimmt mit einem kleinen

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 118.

²⁾ Anm. 1, S. 116. Die Glasform soll etwas verjüngt sein, um das Herausnehmen des Gußstücks zu erleichtern. L. S. HANNIBAL, Thesis, Stanford University, 1931.

Gerät, das zur Wägung auf einer analytischen Waage geeignet war¹⁾. Aus- und Einlaßrohre für Ammoniak waren auf Schliffstücke Nr. 5 gekittet, und das Gefäß wurde mit dem Ammoniakvorrat und dem Quecksilberblasenzähler durch die vorher beschriebenen Bleirohre verbunden.

Die Vorgänge bei einer typisch verlaufenen Reaktion waren folgende: 1. Es wird eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak hergestellt aus einer gewogenen Menge Kalium²⁾. 2. Der oxydierte Eisendrahtkatalysator wird herausgenommen und mit Wasser gewaschen; das Kalium bestimmt man und zieht es von der ursprünglich angewendeten Menge ab. 3. Ammoniak wird aus dem Gefäß verdampft, eine gewogene Menge Schwefel in den Ansatz gebracht und das Rohr ausgepumpt und gewogen. 4. Es wird wieder Ammoniak in das Gefäß hineindestilliert und das austretende Ammoniak im Gassammler aufgefangen. Wenn die Gase in dem darin befindlichen Wasser völlig absorbiert werden, dreht man den Ansatz E, um den Schwefel in die Kaliumamidlösung einzuführen. Das flüssige Ammoniak läßt man über Nacht in den Gassammler verdampfen, pumpt das Gefäß aus und wägt es. Die während der Reaktion und des Auspumpens abgegebenen Gase werden vor der Analyse mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen³⁾.

Tabelle 1
Einwirkung von Kaliumamid (Überschuß) auf Schwefel bei — 33°

Nr.	Angew. K in g	Gewicht des S	N-Verlust bei der Reaktion g a)	NH ₃ -Verlust b) Gerätausgepumpt bei		Mole NH ₃ /Atom S	
				20—30°	120—135°	20—30°	120—135°
1	0,80	0,1816	0,0091	0,0951	0,1212	0,99	1,26
2	1,64	0,2273	0,0124	—	—	—	—
3	0,68	0,1990	0,0083	0,1026	0,1367	0,97	1,29
4	0,68	0,1442	0,0084	0,0721	0,0932	0,94	1,22
5	0,80	0,2197	0,0149	0,0954	0,1565	0,82	1,34
6—15 c)	Atome K/S = 2,6—4,2		—	—	—	0,95	1,22

Anmerkungen zu Tabelle 1:

a) Berechnet aus dem Stickstoffvolumen.

b) Gesamter Gewichtsverlust, vermindert um das Gewicht des abgegebenen Stickstoffes. Der Ammoniakverlust bei höherer Temperatur schließt den Verlust bei 20—30° ein.

c) Mittelwert von 10 Versuchen, bei denen das während der Reaktion abgegebene Gas nicht gemessen wurde. In einigen Fällen schien dies fast Null zu sein. Bei Berechnung der Verhältnisse ist der Mittelwert des Stickstoffverlustes/ Gramm für die Versuche 1—5 auch für die Versuche 6—15 angenommen worden.

¹⁾ Vgl. die Geräte in den Abhandlungen von Anm. 4, S. 118.

²⁾ Vgl. C. A. KRAUS u. C. Y. CHIU, Anm. 1, S. 118.

³⁾ Vgl. F. W. BERGSTROM, Journ. Am. chem. Soc. **46** (1924), 1545; **56** (1934), 1748.

Tabelle 2
Verhältnis S/KNH₂ bei ihrer Wechselwirkung

Nr.	Gewicht des K in g	Gewicht des S in g	Verhältnis, Atome S: Mole KNH ₂ f)	Anmerkungen
Schnelle Reaktion bei — 33° a)				
1	0,1881	0,3028	1,96	b)
2	0,1241	0,2030	2,00	
3	0,1941	0,3096	1,93	c)
4	0,3584	0,5611	1,92	b) c)
Langsame Reaktion bei — 33° d)				
5	0,3770	0,5130	1,66	
6	0,3901	0,4906	1,54	
		0,5275	1,65	e)

Anmerkungen zu Tabelle 2:

a) Der Schwefel wurde dauernd in der Kaliumamidlösung gelassen, bis der ursprüngliche gelbe Niederschlag gerade verschwunden war; dies erfolgte gewöhnlich in 5—10 Minuten.

b) Die Lösung ist beim Endpunkt hellorange, wird aber beim Stehen tiefer rot, vermutlich wegen der Bildung von K₂S₅ usw. auf Kosten des Schwefels in S₄(NK)₂.

c) Die Produkte 3 und 4 beginnen zwischen 80 und 125° zu schmelzen, aber nicht bei derselben Temperatur; sie sind daher nicht ganz identisch.

d) Die Reaktion zwischen dem ersten gelben Niederschlag und Schwefel wurde im Laufe mehrerer Stunden durchgeführt, um das Gleichgewicht zwischen Lösung und festem Stoff zu erreichen (der Schwefel wurde in längeren Zwischenräumen in die Lösung eingetaucht).

e) Bei dieser Reaktion, sowie bei allen anderen in der Tabelle beschriebenen wurde Stickstoff nicht abgegeben. Der Endpunkt liegt wahrscheinlich zwischen den angeführten Werten.

f) Mole KNH₂ = Atome K, Spalte 2. Vom Gewicht des eingeführten Kaliums wurde die sehr kleine Menge K abgezogen, die als KNH₂ mit dem Eisendrahtkatalysator entfernt wurde.

Tabelle 3
Einwirkung von Schwefel (Überschuß) auf Kaliumamid bei — 33° d)

Nr.	Gewicht des K in g	Atome S/K	Ammoniakverlust, Mole a) e) per Atom K			Mole N ₂ b) p. Atom K 140—70°	Mole N ₂ b) per Atom K im Rückst.
			20°	60°	140—170°		
1	0,3554	1,75	0,514	0,638	0,660	0,143	0,017
2 c)	0,3550	1,49	0,550	0,620	0,660	(0,128)	(0,021)
3	0,3596	2,94	0,433	0,670	0,672	0,103	0,055
4	0,2040	2,00	0,498	0,619	0,625	0,158	(0,022)
5	0,3436	2,00	0,606	0,635	0,658	0,154	0,005
6	0,3116	1,93	0,574	0,574	0,647	0,149	nicht bestimmt
7 f)	0,2795	2,00	0,625	0,664	(0,684)	(0,137)	„

Anmerkungen zu Tabelle 3:

a) Der Ammoniakverlust bei höherer Temperatur schließt die Verluste bei niedriger Temperatur ein. Um diese Zahlen zu erhalten, wurde das Gewicht des Stickstoffs vom Gesamtgewichtsverlust des Reaktionsgefäßes abgezogen.

b) Oft ist es schwer festzustellen, daß der ganze Niederschlag zersetzt ist; deswegen wurde der im erhitzten Rückstand zurückbleibende Stickstoff immer

durch Alkalidestillation bestimmt (letzte Spalte). Es ist zu bemerken, daß die Summe der Werte in den beiden letzten Spalten sich sehr dem theoretischen Wert von 0,167 nähert, der sich aus den Gleichungen (6) und (8) berechnet. Es können keine Schlüsse aus den wechselnden Werten für den Ammoniakverlust bei 20° gezogen werden.

c) Der Endpunkt wurde nicht erreicht, da etwas Niederschlag ungelöst zurückblieb.

d) In einem kleinen Wägegefäß durchgeführt. Bekannte Mengen Schwefelkristalle wurden in eine Lösung mit bekannter Menge Kaliumamid eingeführt.

e) K_2S_4 hält praktisch kein Ammoniak im Vakuum bei Raumtemperatur zurück; Anm. I, S. 116.

f) In Gegenwart des Eisendrahtkatalysators. Der Draht scheint beim Erhitzen etwas angegriffen zu sein, woraus sich die anormalen Werte erklären.

Einwirkung von Schwefel auf überschüssiges Kaliumamid oberhalb des normalen Siedepunktes

In sechs Versuchen zwischen — 8° und + 20° in zwei Reaktionsrohren wurden die folgenden Daten erhalten: Während der Reaktion abgegebener Stickstoff, Mole/Atom S = 0,116, 0,063, 0,082, 0,052, 0,068, 0,127¹⁾. Ammoniakverlust, Mole/Atom S = 1,00 bis 1,41 nach Auspumpen bei 20°; = 1,25 bis 1,44 nach Auspumpen bei 90—120°. Für diese falschen Resultate fehlt bisher eine zufriedenstellende Erklärung.

Zusammenfassung

1. Wenn Schwefel allmählich zu einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei — 33° zugesetzt wird, bildet sich schnell ein wenig löslicher, gelber Niederschlag. Dieser geht bei Einwirkung von weiterem Schwefel in Lösung. Der Verlauf der Reaktion mußte indirekt bestimmt werden: a) durch Ermittlung der Gewichtsänderungen während der Reaktion, b) durch Bestimmung des bei der Reaktion und dem darauf folgenden Auspumpen des Gefäßes stattfindenden Stickstoffverlustes und c) durch Feststellung des Schwefelgewichtes, das mit einer gegebenen Menge Kaliumamid in Reaktion tritt.

2. Die Versuchsergebnisse lassen sich mit gleichem Anspruch auf Gültigkeit durch verschiedene Reihen von Gleichungen wiedergeben. Die folgenden Vorgänge werden angenommen:

¹⁾ Die letzte Reaktion wurde ausgeführt in einer langen geraden Röhre [BERGSTROM, Journ. Am. chem. Soc. **56** (1934), 1748]. Der Schwefel befand sich in einem dünnen Seitenarm in der Nähe des oberen Endes des Reaktionsrohrs. Vor dem Zuschmelzen wurde eine kleine Menge flüssiges Ammoniak im Seitenarm kondensiert und dann abgepumpt, um Spuren von Luft oder Wasserstoff zu verdrängen. Dauer der Reaktion 3,5 Wochen.

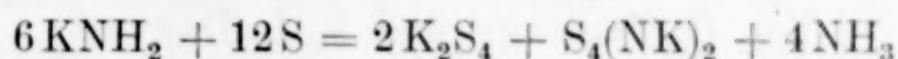
a) Kaliumamid im Überschuß:



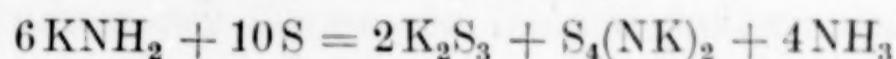
beim Erhitzen: $\text{S}(\text{NK})_2 \cdot \text{NH}_3 = \text{NH}_3 + \text{S}(\text{NK})_2$, Kaliumsulfazylat.

b) Schwefelzusatz zum Reaktionsgemisch (a) bis zur Auflösung des Niederschlages;

Reaktion bei schneller Durchführung:



Reaktion bei langsamer Durchführung:



(In beiden Fällen hielt $\text{S}_4(\text{NK})_2$ eine unbestimmte Ammoniakmenge bei Raumtemperatur zurück.) Es ist wahrscheinlich, daß ein Austausch des Schwefels zwischen K_2S_x und $\text{S}_n(\text{NK})_2$ stattfindet, wobei Reaktionsgemische auftreten, die verwickelter sind als oben angegeben. $\text{S}_n(\text{NK})_2$, Kaliumpolythiosulfazylat, verliert beim Erhitzen allen Stickstoff und gibt Kaliumpolysulfide.

3. Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, den Reaktionsverlauf zwischen Schwefel und überschüssigem Kaliumamid bei Raumtemperatur aufzuklären.

California, Stanford University, The Department of Chemistry.

Bei der Reaktion eingegangen am 5. September 1934.

Zur Korrosion der gekupferten Stähle

Von G. TAMMANN und K. L. DREYER

Einige allgemeine Resultate betreffend die Auflösung von Metallen mögen zuerst erwähnt werden, um an sie das merkwürdige Verhalten von gekupfertem Eisen anzuschließen.

Bei der Einwirkung von wäßrigen Lösungen auf Metalle kann man drei Hauptfälle unterscheiden:

1. Die Lösungen von Säuren entwickeln bei ihrer Einwirkung auf elektrochemisch unedle Metalle Wasserstoff, die Auflösung des Metalls wird durch Lokalelemente stark beschleunigt. Ein Lokalelement kann entstehen, wenn das unedle Metall edlere Beimengungen enthält. Enthält z. B. Zink kleine Mengen von Kupfer, Silber oder Gold, oder Eisen kleine Mengen von Gold, so entstehen beim Lösungsvorgang kurz geschlossene, galvanische Elemente durch Anhäufung edlerer Atome, sofern diese mit dem Grundmetall im stromleitenden Kontakt sich befinden. An diesen Stellen entwickelt sich der Wasserstoff und das unedlere Hauptmetall geht beschleunigt in Lösung. Daher lösen sich die Mischkristalle edlerer Metalle in unedlen sehr viel schneller in Säuren als das Metall, welches solche Beimengungen nicht enthält. Enthält das Metall unedlere Beimengungen, z. B. wenn Zink kleine Mengen von Aluminium oder Aluminium ein wenig Magnesium enthalten, so entwickelt sich der Wasserstoff im Lokalelement an dem edleren Grundmetall und die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls wird durch die unedleren Beimengungen nicht erhöht, sondern sogar ein wenig erniedrigt¹⁾.

2. Eine Reihe von Oxydationsmitteln, wie die Lösungen der Persulfate, lösen unedlere Metalle schnell. Ein Gehalt an edleren Metallen erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit nicht. Der Grund für diesen auffallenden Unterschied im Vergleich zur Wirkung saurer Lösungen ist in folgendem zu suchen. Bei den schnell wirkenden Oxydationsmitteln wirkt jedes an die Oberfläche des Metalls diffundierende Molekül sofort ein; eine Erhöhung der Einwirkungsgeschwindigkeit durch Lokalelemente ist daher nicht mehr möglich.

¹⁾ G. TAMMANN u. F. NEUBERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 225.

3. Wenn die im unedleren Metall vorhandene edlere Beimengung während der Auflösung des unedleren Metalls eine zusammenhängende Schicht bildet, so wird durch sie das unedlere Metall geschützt werden. Dieser Fall kann bei der Einwirkung von Säuren auf kupferhaltiges Eisen eintreten. In der Regel entstehen solche Deckschichten der edleren Beimengung auf dem unedleren Grundmetall nicht.

Ein kleiner Zusatz von Kupfer (0,2—1%) zu Stählen ist als Korrosionsschutz empfohlen worden¹⁾, und eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß sich auf gekupferten Stählen bei der Einwirkung von reinem Wasser oder sauren Lösungen (Schwefelsäure, Salzsäure) zusammenhängende schützende Kupferschichten bilden. Enthalten die sauren Lösungen Oxydationsmittel oder wirken lufthaltige Salzlösungen auf die Probe ein, so bildet sich nicht eine zusammenhängende gut schützende Kupferhaut, sondern nur ein schwammiger Niederschlag²⁾. Die Gründe für diese Unterschiede sind noch nicht durchsichtig.

Die Ausbildung einer zusammenhängenden Kupferhaut bei der Einwirkung von Wasser oder sauren Lösungen auf gekupfertes Eisen wird gestört an den Stellen, an denen die Oberfläche des Eisens in Berührung mit porösen Stoffen ist. An diesen Stellen scheidet sich das Kupfer in Pulverform ab und der Säureangriff wird stark beschleunigt, so daß auf den Probeplättchen unter den porösen Stoffen sogar Lochfraß eintritt.

Eine dritte Merkwürdigkeit bezüglich der Wirkung des Kupfers auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in Säuren ist folgende: Da das Kupfer erheblich edler ist als das Eisen, so wäre zu erwarten, daß ein Gehalt von Kupfer in Eisen etwas schwächer beschleunigend auf die Auflösungsgeschwindigkeit wirken sollte als ein Gehalt von Gold im Eisen. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in Säuren wird jedoch durch einen Kupferzusatz stark erniedrigt. Die ziemlich hohe Überspannung des Wasserstoffs am Kupfer würde noch nicht hinreichen, um die Möglichkeit der Bildung von Lokalelementen zu bestreiten, denn die Spannungsdifferenz zwischen Kupfer und Eisen ist doch noch größer als die Überspannung des Wasserstoffs am Kupfer. Diese Überspannung ist an sehr glatten Kupferschichten zu 0,415 Volt, an schwammigem Kupfer zu 0,135 Volt bestimmt worden³⁾.

¹⁾ K. DAEVES, Stahl u. Eisen **46** (1926), 1857.

²⁾ C. CARIUS u. E. H. SCHULZ, Archiv Eisenh. **3** (1929), 353; C. CARIUS, Z. Metallkunde **22** (1930), 337.

³⁾ H. G. MÖLLER, Z. phys. Chem. **65** (1909), 226; A. TRIEL u. E. BREUNING, Z. anorg. Chem. **83** (1913), 329.

Die Spannungsdifferenz Cu/Fe beträgt 0,38 Volt bzw. 0,77 Volt, je nachdem, ob das Eisen als drei- oder zweiwertiges Ion in Lösung geht. Auch wenn ein wenig Kupfersulfat (0,05%) zu einer 4 n-Schwefelsäure hinzugefügt wird, so erhöht dieser Zusatz die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens nur wenig, während sonst häufig durch Zusatz des Salzes eines edleren Metalls die Auflösungsgeschwindigkeit unedlerer Metalle stark erhöht wird.

Um aus diesem Dilemma herauszukommen, kann man die Annahme machen, daß die Anhäufungen der Kupferatome, welche durch die Wirkung der Säure an die Oberfläche des gekupferten Eisens gelangen, sich nicht in metallischem Kontakt mit dem Eisen befinden und daher auch nicht als Kathoden von Lokalelementen wirken können.

Die Bildung der zusammenhängenden Kupferhaut auf dem gekupferten Eisen unter Säurelösung darf man wohl kaum als eine Fällung von in Lösung gegangenem Kupfer durch das unedlere Eisen auffassen. Würde das Kupfer in Lösung gehen, so wäre wohl anzunehmen, daß ein Teil des Kupfers auch in der Lösung nachweisbar wäre. Das war aber während der Auflösung von 1 g Eisen mit 1% Kupfer in kochender, 4 n-Schwefelsäure nicht der Fall. Es scheinen also die Kupferatome aus dem gekupferten Eisen die Oberfläche des Eisens gar nicht zu verlassen, sondern sich auf ihr auszubreiten und eine zusammenhängende Schutzschicht zu bilden.

Zur Schutzwirkung des Eisens durch eine Kupferschicht reicht eine Dicke derselben von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ mm hin, denn eine solche Schicht verleiht dem Eisen schon das galvanische Potential des Kupfers¹⁾. Eine Schicht von dieser Dicke ist ungefähr 3 Atomschichten Kupfer stark und macht sich noch nicht durch eine Kupferfarbe bemerkbar.

Zu den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden aus Elektrolyteisen und Kupfer Legierungen mit 0,25, 0,5 und 1,0% Cu er schmolzen. Nach langsamer Abkühlung ergab die mikroskopische Untersuchung, daß nur auf den Schliffflächen der Legierungen mit 0,5 und 1% Cu Einschlüsse des kupferreichen Mischkristalls sichtbar waren, bei einem Zusatz von 0,25% Cu fehlten sie. Bei 600° ist die Löslichkeit des Kupfers im Eisen zu 0,4% Cu bestimmt worden²⁾. Diese Legierungen wurden gewalzt, aus den Walzstreifen Plättchen von 0,1 mm Dicke und 2 cm² Oberfläche geschnitten und ihre Auflösungsgeschwindigkeit in 4 n-Schwefelsäure, gesättigt mit Wasser-

¹⁾ A. OBERBECK, Wied. Ann. **31** (1887), 336.

²⁾ W. KÖSTER u. H. BUCHHOLTZ, Stahl u. Eisen **50** (1930), 687.

stoff, bei 15° durch Messung der entwickelten Wasserstoffvolumen bestimmt. Bei der vollständigen Auflösung der Proben würden sich etwa 500 cm³ entwickeln. Die zu verschiedenen Zeiten entwickelten Wasserstoffmengen in cm³ sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Probe	Entwickelte Wasserstoffmenge in cm ³ nach				
	2	4	7	50	126 Stdn.
Elektrolyteisen ohne Cu-Zusatz	1,20	2,91	5,54	—	—
Fe + 0,25% Cu	0,04	0,05	0,09	2,86	15,06
Fe + 0,5% Cu	0,02	0,03	0,10	2,39	13,93
Fe + 1,0% Cu	0,02	0,04	0,10	3,02	11,60
Zahl der Atomschichten Cu (für 0,25% Cu)	0,8	1	2	—	—
Fe + 1% Cu, zur Schwefelsäure 0,2%					
Natriumsulfid	0,12	0,40	0,66	—	—

Die Auflösung der gekupferten Proben erfolgt also viel langsamer als die des Elektrolyteisens ohne Cu-Zusatz. Ein wesentlicher Unterschied der Auflösungsgeschwindigkeit bei den Proben mit verschiedenem Cu-Gehalt scheint nicht vorhanden zu sein. Auch zu Beginn der Einwirkung scheint eine Beschleunigung der Auflösung der gekupferten Proben nicht stattzufinden. Eine solche wäre zu erwarten, wenn sich auf der Oberfläche der gekupferten Proben Lokalelemente bilden würden. Zu Beginn der Einwirkung ist die Lösungsgeschwindigkeit der drei gekupferten Proben fast dieselbe.

Ein Zusatz von Natriumsulfid zu der sauren Lösung erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit des gekupferten Eisens um etwa das 7-fache, aber noch lange nicht auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens ohne Cu-Zusatz. Ein Niederschlag von Schwefelkupfer in der Lösung war nicht zu erkennen. Das Schwefelkupfer haftete ziemlich fest auf dem Plättchen. Wenn das Kupfer bei der Auflösung des Eisens merklich in Lösung gehen würde, so wäre wohl durch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in der Schwefelsäure eine stärkere Auflösung zu erwarten.

Drückt man an den mittleren Teil der Oberfläche eines gekupferten Eisenplättchens ein Stückchen Pappe, Holz, Kork oder Ton und befestigt diese Stückchen mit einem Bindfaden, so bildet sich auf den mit den porösen Stoffen in Berührung befindlichen Stellen unter Schwefelsäure auch nach längeren Zeiten eine zusammenhängende kupferfarbene Schicht nicht aus, sondern es entsteht eine schwarze, feinverteilte Kupferfällung, unter der die Auflösung des Eisens beschleunigt vor sich geht, so daß sogar Löcher in den Plättchen entstehen. Umwickelt man ein Eisenplättchen ohne Kupferzusatz mit

einem Pappstückchen, so wird die Wasserstoffentwicklung durch die Bedeckung der halben Oberfläche um etwa 20% verringert, während die Säurewirkung durch eine solche Bedeckung einer gekupferten Probe stark erhöht wird. Diese beschleunigende Wirkung poröser Stoffe kann wohl nicht auf eine Anhäufung von FeSO_4 an der Oberfläche der gekupferten Plättchen unter den porösen Stoffen zurückgeführt werden, durch welche die Ausscheidung des Kupfers schwammig wird, denn unter saurer, an FeSO_4 gesättigter Lösung nimmt ein gekupferetes Eisenplättchen nach einiger Zeit eine deutliche Kupferfarbe an. Auch die Wasserstoffentwicklung an gekupferten Proben wird durch einen Zusatz von FeSO_4 zu der Schwefelsäure nicht wesentlich erhöht.

Die Schutzwirkung des Kupfers in gekupfertem Eisen ist also eine bedingte. Sie tritt nur ein, wenn sich auf der Oberfläche des Eisens eine zusammenhängende Kupferschicht bildet. Eine solche bildet sich bei der Einwirkung von Wasser und nichtoxydierenden Säuren. Wenn aber das Kupfer aus dem gekupferten Eisen einen schwammigen Niederschlag bildet, so tritt die Schutzwirkung nicht oder doch in viel geringerem Maße ein. In dieser Form erscheint das Kupfer des gekupferten Eisens unter Salzlösungen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1934.

Revision des Atomgewichtes des Tantals Analyse des Tantalpentabromids

Von O. HÖNGSCHMID und R. SCHLEE

Mit einer Figur im Text

Im Jahre 1932 hat F. W. ASTON¹⁾ durch Untersuchung des Massenspektrums des Tantals festgestellt, daß dieses Element nur aus einer Atomart von der Masse 181 besteht. Mit dem Packungsanteil — 4 und dem Umrechnungsfaktor von MECKE und CHILDS zu 1,000022 berechnet er das chemische Atomgewicht $Ta = 180,89 \pm 0,07$. Dieser Wert ist um eine halbe Einheit niedriger als die in der internationalen Tabelle aufgeführte Zahl $Ta = 181,4$. Eine Revision dieser Konstante erschien deshalb dringend erforderlich, um so mehr als die bisherigen Bestimmungen bei kritischer Beurteilung der angewandten Methoden und deren Durchführung zu manchen Bedenken Anlaß geben.

Die älteren Bestimmungen dieses Atomgewichts von BERZELIUS (1824), ROSE (1856), BLOMSTRAND (1864) und MARIGNAC (1866) können nur noch historisches Interesse für sich in Anspruch nehmen. Auch die im Laufe dieses Jahrhunderts ausgeführten, nicht sehr zahlreichen moderneren Untersuchungen bieten eine nur wenig zuverlässige Basis für den jetzt gültigen internationalen Wert.

HINRICHSEN und SAHLBOM²⁾ verbrannten Tantalmetall im Sauerstoff und berechneten aus dem Verhältnis $2Ta : Ta_2O_5$ das Atomgewicht $Ta = 181,02 \pm 0,8$. Sie haben dabei die Gewichte nicht auf das Vakuum bezogen in der Meinung, daß diese Korrektur bedeutungslos wäre. Rechnet man jedoch ihre Analysen auf Vakuumgewichte um, so erhöht sich ihr Wert auf 181,36. Die auffallende Übereinstimmung dieser Zahl mit dem modernsten Wert ist jedoch nur eine zufällige, denn sie stellt nur das Mittel aus ihren um mehrere Einheiten der ersten Dezimale streuenden Einzelwerten dar, deren starke Divergenzen sich unschwer durch einen wechselnden Sauerstoffgehalt des verwendeten Tantalmetalls erklären lassen.

¹⁾ F. W. ASTON, Nature 130 (1932), 2.

²⁾ F. W. HINRICHSEN u. N. SAHLBOM, Ber. 39 (1906), 2600.

Die folgenden Bestimmungen von VAN HAAGEN¹⁾ (1909), CHAPIN und SMITH²⁾ (1911) und BALKE³⁾ (1910) gingen von den Pentahalogeniden des Tantals aus, die unter Abscheidung von Tantalsäure hydrolysiert wurden und aus den Verhältnissen $TaCl_5$ bzw. $TaBr_5$: Ta_2O_5 die Atomgewichtswerte $183,28 \pm 0,8$ (VAN HAAGEN), $181,82 \pm 0,4$ (CHAPIN und SMITH) und $181,52 \pm 0,2$ (BALKE) ergaben. Auch SEARS und BALKE⁴⁾ (1915) befolgten zunächst diese Methode, indem sie das Pentachlorid hydrolysierten und die abgeschiedene Tantalsäure wägen, gleichzeitig aber auch den gebildeten Chlorwasserstoff abdestillieren, in vorgelegter Lauge absorbieren und dann mit Silber messen. Sie zeigen dabei, daß es nicht möglich ist, aus der durch Hydrolyse der Pentahalogenide erhaltenen Tantalsäure den adsorbierten Halogenwasserstoff vollständig auszuwaschen, der auch nicht einmal durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure restlos ausgetrieben werden kann. Die beiden Autoren haben zur Prüfung dieser Frage direkte Versuche angestellt, indem sie eine gewogene Menge Natriumchlorid einmal in Gegenwart von halogenfreier Tantalsäure und das andere Mal ohne diesen Zusatz mit Schwefelsäure zersetzen, den entwickelten Chlorwasserstoff in vorgelegter Lauge absorbieren und durch Fällung mit Silber bestimmten. Es ergab sich in Gegenwart der Tantalsäure ein Manko an Chlorion gegenüber den in Abwesenheit derselben durchgeföhrten Bestimmungen. Überdies konnten sie in der aus dem Pentachlorid durch Hydrolyse abgeschiedenen und gut gewaschenen Tantalsäure, die sie in verdünnter Flußsäure lösten, Chlorion nachweisen und mit Hilfe des Nephelometers quantitativ bestimmen. Dieser Befund ist sehr wichtig, weil er die besprochene Bestimmungsmethode als unbrauchbar erscheinen läßt. Die aus dem Verhältnis Pentahalogenid zu Pentoxyd ermittelten Atomgewichte des Tantals müssen, vorausgesetzt, daß dieser fundamentale Fehler nicht durch andere Arbeitsfehler kompensiert wird, immer zu hoch ausfallen. SEARS und BALKE suchen der aufgezeigten Schwierigkeit dadurch Herr zu werden, daß sie unter Verwendung von Platingefäßern das Tantalpentachlorid in verdünnter Flußsäure auflösen und in dieser klaren Lösung durch nephelometrische Titration das Verhältnis $TaCl_5$: 5 Ag bestimmen. Sie finden dabei das Atom-

¹⁾ VAN HAAGEN, Thesis, Univ. Pennsylvania, 1909.

²⁾ H. CHAPIN u. E. F. SMITH, Journ. Am. chem. Soc. **33** (1911), 1127.

³⁾ C. W. BALKE, Journ. Am. chem. Soc. **32** (1910), 1127.

⁴⁾ G. W. SEARS u. C. W. BALKE, Journ. Am. chem. Soc. **37** (1915), 833; C. W. BALKE, Journ. Am. chem. Soc. **39** (1917), 1582.

gewicht $Ta = 180,97$, welches dem ASTON'schen Wert 180,89 recht nahe liegt.

Die neueste Arbeit auf diesem Gebiete stammt von KRISHNASWAMI¹⁾), der die Verhältnisse $TaCl_5$ bzw. $TaB_5 : 5Ag : 5AgCl$ bzw. $5AgBr$ bestimmte und daraus das Atomgewicht $Ta = 181,36$ berechnete. Zur Darstellung der Halogenide wurde reines Tantalmetall im Halogenstrom erhitzt und das gebildete Halogenid im Hochvakuum auf Glaskugeln verteilt. Die Kugeln wurden nach Wägung unter Wasser zerbrochen und die abgeschiedene Tantalsäure nach 10 maligem Waschen mit 1%iger Ammonnitratlösung mitsamt den Glasscherben abfiltriert; in den Filtraten wurde das Halogenion durch nephelometrische Titration mit Silber und durch Wägung des abgeschiedenen Halogensilbers bestimmt. Um das Gewicht der Glasscherben ermitteln zu können, wurde die beigemischte Tantalsäure durch warme Oxalsäurelösung in Lösung gebracht.

Alle Operationen, wie Darstellung, Destillation und Wägung der Tantalhalogenide sowie die Analyse der erhaltenen Lösungen sind offenbar einwandfrei durchgeführt. Schwere Bedenken erheben sich aber gegen die vermeintlich quantitative Trennung der bei der Hydrolyse abgeschiedene Tantalsäure von der gebildeten Halogenwasserstoffsäure. KRISHNASWAMI untersucht diese Frage, indem er die gewaschene Tantalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und die entweichenden Dämpfe in eine Silbernitratlösung leitet. Das Ausbleiben einer Trübung dieser Lösung nimmt er als Beweis für die Halogenfreiheit seiner Tantalsäure. Er geht dann noch einen Schritt weiter, indem er dem bereits mit negativem Erfolg erhitzten Gemisch von Tantalsäure und Schwefelsäure 0,05 mg Ammoniumbromid zufügt und das Erhitzen fortsetzt. Jetzt wird bereits nach wenigen Minuten die vorgelegte Silberlösung getrübt. Er schließt daraus, daß Halogenion, wenn es ursprünglich von der Tantalsäure absorbiert gewesen wäre, durch Erhitzen mit der Schwefelsäure hätte ausgetrieben werden müssen. Wir können diesen Versuchen die vom Autor geforderte Beweiskraft nicht zuerkennen, da der zweite, der das experimentum crucis darstellen soll, nicht quantitativ durchgeführt ist. Solange die quantitativen, oben besprochenen Versuche von SEARS und BALKE nicht widerlegt sind, bleibt der begründete Verdacht bestehen, daß auch KRISHNASWAMI's Bestimmungen den gleichen fundamentalen Fehler aufweisen und daß auch bei seinen Analysen ein Teil des Halogens der quantitativen Erfassung durch

¹⁾ K. R. KRISHNASWAMI, Journ. chem. Soc. 1930, 1277.

Adsorption an die abgeschiedene Tantalsäure entzogen wurde, was eine Erhöhung des gesuchten Atomgewichtes zur Folge haben muß.

Bei kritischer Wertung der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Tantals kamen wir zu der Überzeugung, daß die Analyse der Pentahalogenide die einzige brauchbare und zuverlässige Bestimmungsmethode darstellt, wenn es gelingt, bei der Auflösung der gewogenen Halogenide die Abscheidung der Tantalsäure zu vermeiden. Es läßt sich dies, wie SEARS und BALKE zeigten, durch Verwendung von Flußsäure als Lösungsmittel erreichen, doch dabei begegnet man unüberwindlichen Schwierigkeiten bei der Handhabung und Wägung der stark hygrokopischen Pentahalogenide, da sich hier die Verwendung von zugeschmolzenen Glaskugeln verbietet.

Die in unserem Laboratorium vor kurzem durchgeföhrte Analyse des Niobpentachlorids¹⁾, bei welcher dieses durch Wasser unter Zusatz von Oxalsäure vollständig klar gelöst wird, legte den Gedanken nahe, dieses Verfahren auch für den Fall der Tantalpentahalogenide in Anwendung zu bringen. In dieser Richtung angestellte Vorversuche führten auch rasch zu dem gewünschten Erfolg, und im folgenden geben wir eine Beschreibung der Darstellung und Analyse des Tantalpentabromids, die als Atomgewicht des Tantals den Wert $Ta = 180,88$ ergab. Wir haben zunächst nur das Bromid untersucht, da wir bei der Darstellung des Chlorids einigen Schwierigkeiten begegnet sind, die restlos zu überwinden uns vorläufig noch nicht gelungen ist.

Reinigung des Ausgangsmaterials

Es stand uns ein Kalium-Tantalfluorid zur Verfügung, das in unserem Laboratorium bei der Gewinnung von reinem Niobmaterial aus dem bei der Aufarbeitung von Niobit erhaltenen Gemisch der beiden Erdsäuren als schwer lösliche Kopffaktion angefallen war. Das Salz wurde in flußsäurehaltigem Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumfluorid gelöst und durch starkes Kühlen der Lösung wieder zur Abscheidung gebracht; das Salz schied sich in schneeweissen Nadeln ab. Zur Verwendung kamen Platintöpfe und für kalte Lösungen auch Gefäße aus Ceresin oder Polopas. Die Kristalle werden durch Zentrifugieren in Platinrichtern von der Mutterlauge getrennt. Nach diesem Verfahren wurden fünf Kristallisationen ausgeführt und dann das Salz durch Erhitzen mit reinster destillierter Schwefelsäure unter Abscheidung der Tantalsäure zersetzt. Diese wurde durch

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. K. WINTERSBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 161.

erschöpfendes Waschen mit heißem Wasser von Kaliumsulfat und Schwefelsäure befreit, auf einer Nutsche abgesaugt, getrocknet und bei 1000° geglüht.

Eine Probe dieses Tantalpentoxys wurde im Laboratorium von Prof. PRANDTL röntgenspektroskopisch untersucht; dabei erwies sich das Material als völlig frei von Niob. Eine zweite Probe sandten wir zu dem gleichen Zweck an Prof. v. HEVESY, dessen Untersuchung ebenfalls völlige Abwesenheit von Niob und Zirkonium ergab. Er konnte jedoch einen Gehalt von $1/1000$ Thorium feststellen, dessen Menge sowohl röntgenspektroskopisch wie auch aktinometrisch bestimmt wurde.

Zur Entfernung des Thoriums schmolzen wir das Oxyd mit Soda in einer Platinschale und extrahierten die Schmelze mit Wasser, wobei das Thoriumoxyd als unlöslicher Rückstand zurückblieb. Die von Frl. Dr. PRÜCKNER im hiesigen physikalisch-chemischen Institut ausgeführte radioaktive Messung ergab, daß durch diese Operation der Thoriumgehalt auf $1/10000$ gesunken war. Auf eine weitere Verfolgung dieser Abtrennungsmethode verzichteten wir, da wir uns von der fraktionierten Sublimation der Bromide im Hochvakuum eine wirksamere Trennung der beiden Elemente versprechen konnten. Die Sublimationstemperatur des ThCl_4 liegt im hohen Vakuum bei 650° , die des TaCl_5 schon bei 130° , und angesichts dieser großen Temperaturdifferenz mußte sich die Trennung der beiden Bromide leicht durchführen lassen.

Zur Prüfung dieser Frage stellten wir aus unserem gereinigten Tantalpentoxyd das Pentachlorid her und sublimierten es zunächst zweimal bei gewöhnlichem Druck im Chlorstrom und hierauf noch dreimal im Hochvakuum; in diesem Material ließ sich bei der röntgenspektroskopischen Prüfung kein Thorium mehr nachweisen. Da wir bei unseren entscheidenden Versuchen das Pentabromid 6—8 mal im Hochvakuum sublimierten, erscheint ein Thoriumgehalt in unserem Analysenmaterial sicher ausgeschlossen. Das so hergestellte Tantalmaterial bezeichnen wir in der Folge als Präp. I.

Nach einer größeren Reihe von Bestimmungen wurde aus den Analysenfiltraten das Tantalmaterial zurückgewonnen. Die Lösungen wurden eingedampft, die vorhandene Oxalsäure durch schwaches Glühen zerstört und der verbleibende Trockenrückstand mit Kaliumcarbonat in der Platinschale geschmolzen. Die Schmelze löste sich bis auf einen kleinen Rückstand, der verworfen wurde, in Wasser auf. Aus dieser Tantalatlösung fällten wir die Erdsäure mit Salpetersäure,

befreiten sie durch Waschen mit heißem Wasser von anhaftendem Alkali und erhielten so nach dem Trocknen und Glühen das Präp. II.

Reinigung der Reagenzien

Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde nochmals aus Jenaer Kolben unter Zusatz von etwas alkalischem Permanganat mittels Hartglaskühlers und hierauf unter Zusatz von Bisulfat mittels Zinnkühlern destilliert. Die Kühler waren ohne jedes Dichtungsmaterial direkt in die Einschnürung des Kolbenhalses eingesetzt. Das reine Wasser wurde in gedämpften Jena-Kolben aufbewahrt.

Salpetersäure. Die reinste Salpetersäure des Handels wurde mittels Quarzkühlers aus Jenaer Glaskolben mit eingeschnürtem Hals destilliert und nur die Mittelfraktion, die sich im Nephelometer als vollkommen halogenfrei erwies, verwendet.

Oxalsäure. Reinst käufliche Oxalsäure wurde in Platingefäß aus Wasser bis zur Halogenfreiheit umkristallisiert. Sie hinterließ beim Verbrennen keinen Rückstand.

Brom. Die Gewinnung von reinstem Brom erfolgte nach dem in unserem Laboratorium üblichen Verfahren. Brom „Kahlbaum“ pro anal. wird aus einer Lösung von reinem Kaliumbromid destilliert, durch Umsetzen mit Kaliumoxalat, das bis zur Halogenfreiheit umkristallisiert worden war, zu Bromion reduziert. Die so erhaltene Lösung von Kaliumbromid wird unter öfterem Zusatz kleiner Mengen Permanganat eingedampft, wobei durch das frei gemachte Brom etwa vorhandenes Jod ausgetrieben wird. Das auskristallisierte Kaliumbromid wird zwecks Zerstörung organischer Substanz geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst und in dieser Lösung $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Bromions durch Zusatz von reinstem, halogenfreiem Bichromat und destillierter Schwefelsäure oxydiert, so daß das frei gemachte Brom nochmals aus einer Lösung von sehr reinem Kaliumbromid abdestilliert werden konnte.

Silber. Auch das Silber wurde nach der üblichen Standardmethode gereinigt. Feinsilber der Gold- und Silber-Scheideanstalt wird zu Nitrat gelöst, dieses fünfmal durch Fällung mit konzentrierter Salpetersäure aus gesättigter wäßriger Lösung umkristallisiert, das reine Nitrat mit Ammoniumformiat reduziert, das erhaltene Metallpulver erschöpfend gewaschen, getrocknet und auf einer reinen Kalkunterlage mit Hilfe des Gebläses zu großen Reguli geschmolzen, die bei der nachfolgenden elektrolytischen Umfällung des Silbers in einer

sauren Silbernitratlösung als Anoden dienten. Die elektrolytische Abscheidung des Silbers wurde unter Einhaltung einer Badspannung von 1,34 Volt bewirkt. Das kristallisierte Elektrolytsilber wurde im Wasserstoffstrom auf Kalkschiffchen zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen, geätzt, gewaschen und bei 400° getrocknet.

Stickstoff. Komprimierter Stickstoff in Stahlflaschen mit etwa 0,01% Sauerstoff, den wir der Ges. für LINDE's Eismaschinen verdanken, wurde über auf 400° erhitzte Kupfernetzspiralen geleitet und passierte zur Trocknung ein langes, mit geschmolzenem Ätzkali gefülltes Glasrohr sowie schließlich noch ein mit resublimiertem Phosphorpentoxyd beschicktes Rohr.

Kohle. Zur Herstellung von reiner Kohle gingen wir von reiner Saccharose aus, die im Platintopf verkohlt wurde. Die in der Achatshale gepulverte Kohle wurde zur Entfernung noch vorhandener Kohlenwasserstoffe längere Zeit im Quarzrohr auf Rotglut erhitzt und dann im Stickstoff bis zum Verschwinden des Bromwasserstoffs gegläht.

Darstellung des Tantalpentabromids

Die Gewinnung des Tantalpentabromids erfolgte nach zwei Methoden.

1. Darstellung des Bromids durch Erhitzen eines Gemisches von Pentoxyd und Kohle im Bromstrom.

Diese Methode hat den Vorzug, daß sie außer Oxybromid keine anderen störenden Nebenprodukte liefert, deren Entfernung Schwierigkeiten bereiten könnte.

Die verwendete Apparatur ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Im wesentlichen besteht sie aus dem Quarzrohr *A*, das mittels des

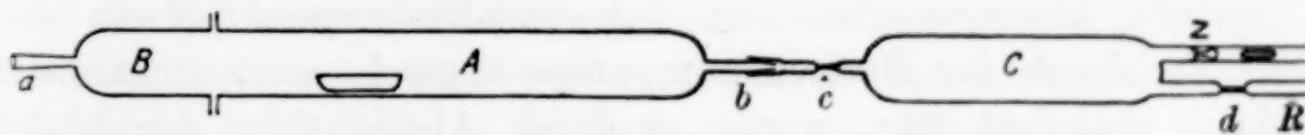


Fig. 1

Flanschschliffs, der durch Stahlfedern zusammengehalten wird, mit dem Glasvorstoß *B* verbunden ist. Dieser wird mittels des Normalschliffs *a* an ein ausgedehntes Trockensystem angeschlossen, das durch Vermittlung eines Dreiweghahns Luft, Stickstoff oder Chlor liefert. Das Quarzrohr trägt am anderen Ende einen Schliff *b*, an welchen der Gasapparat *C* angesetzt wird. Dieser ist mit dem Zerschlagventil *Z* und vermittelst einer Kapillare mit dem Gasableitungsrohr *R* versehen.

10 g Tantalpentabromid wurden mit der doppelten äquivalenten Menge Kohle im Achatmörser innig verrieben und das Gemisch in

einem Quarzschildchen in den vorderen Teil des Quarzrohres eingeführt. Der beschickte Apparat wurde zunächst eine Stunde lang mit Stickstoff ausgespült. Alle Hähne und Schiffe, soweit sie mit Brom in Berührung kamen, waren mit sirupöser Metaphosphorsäure gedichtet, der Schiff *b*, der erhitzt werden mußte, blieb ungeschmiert. Sobald alle Luft im Apparat durch Stickstoff ersetzt war, wurde derselbe in seiner ganzen Länge mit elektrischen Röhrenöfen auf 300° erhitzt, um die Feuchtigkeit vollständig auszutreiben. Nach einer weiteren Stunde wurde der Ofen über dem hinteren Teile des Quarzrohres entfernt und das Schildchen mit dem Oxyd-Kohle-Gemisch auf 600—700° erhitzt. Gleichzeitig wurde durch Umstellung des Dreiweghahns der Stickstoff durch einen mit Brom beschickten Blasenzähler geleitet, den er durch ein mit resublimiertem Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr verließ. Das Oxyd-Kohle-Gemisch reagiert bei der angegebenen Temperatur schon lebhaft mit dem Brom, und das gebildete Pentabromid kondensiert sich in dem hinteren Teile des Quarzrohres *A*. Da die Sublimationstemperatur des Tantalpentabromids bei gewöhnlichem Druck bei etwa 320° liegt, wurde der Glasteil der Apparatur vom Schiff *b* ab bis zum Gasableitungsrohr *R* auf etwa 350° geheizt, um dort eine Kondensation abziehender Reaktionsprodukte zu vermeiden. Nach zwei Stunden war die Reaktion beendet und das Pentabromid wurde jetzt in die Glaskammer *B* sublimiert. Die Hauptmenge des gleichzeitig gebildeten Oxybromids blieb als hellgelber Rückstand in dem Quarzrohr *A* zurück. War die Destillation beendet, so wurden die Öfen außer jenem über dem Schiff *b* abgezogen und der Apparat zur Entfernung des Broms mit reinem Stickstoff ausgespült. Nun wurde die Kapillare *c* hinter dem Quarzrohr abgeschmolzen und das Gasableitungsrohr *R* an den Gummischlauch der Hochvakuumpumpe angeschlossen. Sobald das Rohr *C* evakuiert war, wurde es durch Abschmelzen der letzten Kapillare *d* geschlossen.

Zur Befreiung des Pentabromids von dem sicher noch vorhandenen Oxybromid sublimierten wir es 6—8 mal im Hochvakuum bei einer Temperatur von höchstens 190—200°. Schon nach 3—4 Sublimationen verdampfte das Bromid vollkommen rückstandsfrei. Zur Hochvakuumsublimation verwendeten wir die gleiche Apparatur, die vor kurzem in der Mitteilung über die von dem einen von uns in Gemeinschaft mit WINTERSBERGER¹⁾ ausgeführte Analyse des Niob-

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. K. WINTERSBERGER, I. c.

pentachlorids beschrieben und abgebildet worden ist. Sie besteht im wesentlichen aus mehreren Glaskammern, die durch Kapillaren miteinander verbunden und an den entsprechenden Stellen mit Zerschlagventilen ausgestattet sind. Diese Apparatur wurde an das Vakuumventil des Rohres *C* angesetzt, mit der Hochvakuumpumpe evakuiert, durch Erwärmen mit einer Spiritusflamme ausgetrocknet und schließlich durch Abschmelzen der letzten Kapillare von der Pumpe getrennt. Nach Öffnung des Zerschlagventils wurde das Pentabromid langsam bei einer Temperatur von 190 bis 200° aus einer Glaskammer in die andere sublimiert. Zur Heizung dienten elektrische Röhrenöfen, die sich leicht verschieben ließen und die Einhaltung einer konstanten Temperatur ermöglichten. Das Pentabromid kondensierte sich in prachtvollen Kristallen, die in der Hitze dunkelrot, in der Kälte orangerot sind. Die jeweils frei werdenden Kammern wurden an den Kapillaren abgeschmolzen und schließlich wurde an die letzte übrig bleibende Kammer durch Vermittlung ihres Zerschlagventils ein Rohr mit mehreren Kugeln angesetzt, dieses evakuiert und nun das Bromid durch Sublimation auf die Kugeln verteilt. Nach dieser Methode wurde das Analysenmaterial für die Analysenserie *C—G* hergestellt.

2. Darstellung des Bromids durch Einwirkung von Brom auf das Pentasulfid.

Diese Methode, die sich zur Gewinnung des Niobpentachlorids sehr gut bewährt hatte, wendeten wir auch hier mit bestem Erfolg an. Die Reaktion lässt sich in Glasapparaten durchführen.

Zur Herstellung des Pentasulfids wurden je 10 g feinst gepulvertes Pentoxyd in einem Quarzschildchen im Quarzrohr zwei Stunden lang im Schwefelwasserstoff-Schwefelkohlenstoff-Strom auf 1000° erhitzt. Der Schwefelwasserstoff wurde aus reinem Schwefeleisen und reiner Salzsäure entwickelt; er passierte dann eine Waschflasche und einen mit Glaskugeln gefüllten Turm, die beide mit Natriumsulfidlösung beschickt waren, hierauf zwei Türme mit geschmolzenem Chlortcalcium zwecks Trocknung. Durch ein Wattefilter, das in den Gang des Gases eingeschaltet war, sollten etwaige Eisenchloridnebel zurückgehalten werden. In einer Waschflasche belud sich der Schwefelwasserstoff mit Schwefelkohlenstoffdampf. Nach Beendigung der Reaktion wurde das glänzend schwarze Sulfid in einer Achatschale zerrieben und dann nochmals zwei Stunden lang sulfuriert.

Zur Umwandlung des Sulfids in das Bromid diente die gleiche Apparatur wie sie für die analoge Niobuntersuchung angewendet

worden war, und im wesentlichen wurde wie dort verfahren. Bei etwa 350° vollzieht sich die Reaktion zwischen Sulfid und Brom ruhig und gleichmäßig so daß nach 3 Stunden die Umwandlung in das Bromid vollendet ist. Das neben dem Tantalbromid gleichzeitig entstehende Schwefelbromür, das wesentlich leichter flüchtig ist als das erstere, wird durch vorsichtiges Anheizen mit der Bunsenflamme so vollständig als möglich in die Vorlage getrieben. Nach dreimaliger Wiederholung der Sublimation im Bromstrom war im Kondensat kein Schwefelbromür mehr zu erkennen. Trotzdem war es noch in kleinen Mengen vorhanden und die restlose Entfernung gelang wiederum wie im Falle des Niobpentachlorids nur durch längeres Erhitzen des gesammelten Sublimats auf etwa 160° unter gleichzeitiger Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft. Während dieses Erhitzens fand eine Sublimation des Pentabromids von der heißesten Stelle der Glaskammer in die kälteren Teile derselben statt, und kleine Mengen desselben gelangten bis in die Vorlage, so daß sicherlich reichliche Gelegenheit zur Verdampfung jeder Spur des im Vakuum schon bei 50° siedenden Schwefelbromürs gegeben war, das restlos in der gekühlten Vorlage kondensiert werden mußte.

Das vom Schwefelbromür befreite Tantalbromid wurde nochmals, d. h. zum viertenmal im Hochvakuum sublimiert, wobei keine Spur von Oxybromid zurückblieb, und dann schließlich im Vakuum auf einzelne Kugeln verteilt, die abgeschmolzen wurden.

Nach dieser Methode wurden die Analysenproben der Serie H dargestellt.

Wägung und Auflösung des Tantalpentabromids

Für die Wägungen diente eine sehr empfindliche Waage von Kaiser & Sievers mit Projektionsablesung. Ein Skalenteil der schwingenden Skala entspricht 0,01 mg. Wiederholte Wägungen ein und desselben Objektes differierten um höchstens 0,02 mg. Der Gewichtssatz war nach RICHARDS geeicht, die Grammstücke aus vergoldetem Messing, die Bruchgramme aus Platin. Alle Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert und dabei die folgenden spezifischen Gewichte der Berechnung zugrunde gelegt:

Messing 8,4; Silber 10,49; Glas 2,64.

Die Wägungen erfolgten, wo angängig, durch Substitution mit Gegen gewichten. Zur Ermittlung der Vakuumkorrektur der Kugeln wurden diese auf einer gedämpft schwingenden Waage in einem Platindrahtkörbchen unter Wasser gewogen. An Präzisionsinstrumenten wurden

jeweils Temperatur, Druck und Luftfeuchtigkeit im Wägezimmer abgelesen und aus den erhaltenen Daten die Luftdichte berechnet.

Die Kugeln mit dem Pentoxyd wurden in Chromschwefelsäure gewaschen, mit Wasser gut abgespült, mit einem nicht fasernden Tuch getrocknet und blieben vor der definitiven Wägung stets über Nacht im Exsikkator neben der Waage.

Die Herstellung einer für die nephelometrische Messung geeigneten Lösung des Pentabromids bereitete einige Schwierigkeiten. Versuche, die bei der Hydrolyse ausfallende Tantalssäure in einer kalten Lösung von Oxalsäure, die sich im analogen Fall des Niobpentachlorids durchaus bewährt hatte, aufzulösen, hatten keinen Erfolg. Erst die Verwendung einer erwärmten Oxalsäurelösung führte zum Ziel. In der Wärme löst sich die Tantalssäure zu einem Oxalatkomplex; die einmal hergestellte Lösung bleibt auch in der Kälte vollkommen klar und kann beliebig ohne Eintreten einer Fällung verdünnt werden; ein Zusatz von Salpetersäure stört in keiner Weise.

Die gewogene Kugel wurde in einem 1 Liter fassenden, starkwandigen Jena-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen, der mit 100 cm³ Oxalsäurelösung (etwa 15 g Oxalsäure) beschickt war, in der üblichen Weise zerbrochen. Das Bromid wird sofort hydrolysiert und Tantalssäure abgeschieden. Nach vollständiger Absorption der gebildeten Bromwasserstoffnebel wurde der Kolben geöffnet, noch etwa 100 bis 200 cm³ Oxalsäurelösung zugefügt und in den Schliff des Kolbens ein passender Rückflußkühler eingesetzt, dessen oberes Ende mit einem Gasableitungsrohr versehen war, das in Silbernitratlösung tauchte. Der Kolben wurde jetzt auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Tantalssäuregel vollständig gelöst war, was etwa 3—4 Stunden beanspruchte. Daß während des Erwärmens der sauren Lösung kein Bromwasserstoff entweicht, wurde erwiesen durch das Ausbleiben jeglicher Trübung der vorgelegten Silberlösung, durch welche die abziehenden Gase streichen mußten. Sie erwies sich auch im Nephelometer als vollkommen halogenfrei.

Die klare Lösung wurde nach dem Abkühlen verdünnt, dann durch einen Platin-NEUBAUER-Tiegel filtriert, die Glasscherben im Tiegel gesammelt und mit salpetersäurehaltigem Wasser gut gewaschen. Der Tiegel mit den Scherben wurde bei 300° getrocknet und gewogen. Das Filtrat wurde in einem 3 Liter fassenden ERLENMEYER-Kolben mit eingeriebenem Stopfen gesammelt.

In der Lösung des Pentabromids wurde durch nephelometrische Titration das Verhältnis TaBr₅:5Ag bestimmt. Die Fällung des

Bromions erfolgte mit der genau berechneten Menge Silber, das ausgewogen und in 34%iger Salpetersäure gelöst worden war. Nach der quantitativ durchgeführten Fällung wurde der Kolben verschlossen und durch kräftiges, andauerndes Schütteln der Bromsilberniederschlag zur Koagulation gebracht.

Wir machten hier die gleiche Erfahrung wie bei der Analyse des Niobpentachlorids, daß das Halogensilber in Gegenwart der Oxalsäurekomplexe der Erdsäuren nicht zu normaler Ausflockung zu bringen ist, wenn eines der beiden Ionen (Ag^+ oder Cl^-) in größerem Überschuß (1—2 mg) vorhanden ist. In diesem Falle fällt das Halogensilber in Form eines sehr feinen Pulvers aus und die Lösung klärt sich erst nach mehreren Tagen ruhigen Stehens so weit, daß eine Probe für das Nephelometer entnommen werden kann. Bei unseren Analysen des Tantalpentabromids machte sich jedoch diese Störung nicht geltend, da die ausgewogene Silbermenge niemals um mehr als 3—4 Zehntelmilligramme gegenüber der dem Äquivalenzpunkt entsprechenden differierte. Die nephelometrische Titration ließ sich ohne Schwierigkeit in normaler Weise durchführen.

Eine Bestimmung des Verhältnisses $\text{TaBr}_5 : 5\text{AgBr}$ durch Wägung des gefällten Bromsilbers war nicht möglich, da ein Überschuß von Silberion, der zur quantitativen Fällung des Bromsilbers notwendig ist, die Koagulation des Niederschlages verhindert und damit die Filtration unmöglich macht.

In der folgenden Tabelle sind die mit dem als rein erkannten Tantalpentabromid durchgeführten Analysen zusammengestellt.

Verhältnis $\text{TaBr}_5 : 5\text{Ag}$

Nr.	Präp.	Serie	TaBr_5 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{TaBr}_5 : 5\text{Ag}$	At.-Gew. von Tantal
1	I	C	4,01046	3,72677	1,07612	180,879
2	I	C	3,36860	3,13031	1,07612	180,879
3	I	D	2,31963	2,15539	1,07620	180,922
4	I	D	2,98695	2,77560	1,07615	180,895
5	I	D	5,97976	5,55678	1,07612	180,879
6	I	E	2,69510	2,50447	1,07611	180,876
7	I	F	2,58878	2,40553	1,07618	180,911
8	I	F	2,15134	1,99927	1,07606	180,847
9	II	G	3,91760	3,64051	1,07611	180,876
10	II	G	4,92095	4,57277	1,07614	180,890
11	II	H	3,43463	3,19157	1,07616	180,899
12	II	H	7,95901	7,39614	1,07610	180,870
13	II	H	4,48505	4,16776	1,07613	180,884
14	II	H	4,54602	4,22440	1,07613	180,887
			55,36388	51,44727	1,07613	180,884

Als Mittel dieser 14 Bestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Tantals der Wert $Ta = 180,884$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,01$. Das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen beträgt 1 : 3,8. Insgesamt verbrauchten 55,36388 g $TaBr_5$ zur Fällung des Bromions 51,44727 g Ag, woraus sich das Verhältnis $TaBr_5 : 5Ag$ zu 1,07613 berechnet.

Der gefundene Atomgewichtswert $180,88 \pm 0,01$ stimmt mit dem von ASTON auf massenspektroskopischem Wege ermittelten, $180,89 \pm 0,07$, sehr gut überein. Die große Abweichung gegen den internationalen Wert 181,4 erklärt sich aus den in der Einleitung besprochenen Mängeln früherer Untersuchungen, aus deren Ergebnissen das internationale Atomgewicht abgeleitet wurde. Wir halten uns berechtigt, den Wert

Ta = 180,88

als das derzeit wahrscheinlichste chemische Atomgewicht des Tantals zu betrachten.

Zusammenfassung

1. Es werden Verfahren beschrieben, mit deren Hilfe es gelang, Tantalmaterial frei von fremden Elementen, wie namentlich Niob, Zirkonium und Thorium, zu erhalten. Die Reinheit des Materials wird durch röntgenspektroskopische Prüfung erwiesen.

2. Aus reinem Tantalmaterial wurde wohldefiniertes Pentabromid nach zwei Methoden, und zwar durch Einwirkung von Brom auf ein Gemisch von Pentoxyd und Kohle bzw. auf das Tantalsulfid dargestellt und durch wiederholte Sublimation im Hochvakuum von den gleichzeitig entstehenden Nebenprodukten, wie Tantaloxybromid bzw. Schwefelbromür, getrennt.

3. Das reine Tantalpentabromid wurde unter Zusatz von Oxalsäure in der Wärme in Wasser in Lösung gebracht.

4. In dieser Lösung wurde in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers das Verhältnis $TaBr_5 : 5Ag$ bestimmt. 14 Einzelanalysen, bei welchen insgesamt 55,36388 g $TaBr_5$ zur Fällung des Bromions 51,44727 g Ag verbrauchten, gaben als Mittel für das Atomgewicht des Tantals den Wert $Ta = 180,88$ und für das gesuchte Verhältnis $TaBr_5 : 5Ag = 1,07613$. Als Bezugselemente dienen Silber und Brom mit den Atomgewichten 107,880 bzw. 79,916.

Die Untersuchung wurde gefördert durch finanzielle Unterstützung von seiten der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitäts-Gesellschaft.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1934.

Untersuchungen an Alkali-Aluminium-Silikaten. VIII.¹⁾**Die Gültigkeit der HÜTTIG'schen Gleichung bei Permutiten**

Von ERHARD GRUNER

Die formale Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{n}{n'} \quad (1)$$

bei der isothermen oder isobaren Entwässerung von Systemen mit „zeolithischer Wasserbindung“ hat G. F. HÜTTIG²⁾ veranlaßt, als Ursache für die bei der Entwässerung solcher Systeme beobachteten Erscheinungen den osmotischen Druck anzunehmen. Das RAOULT'sche Gesetz erhält dann die Formulierung:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k \cdot n}{n'} \quad (2)$$

in der, wie auch in Gleichung (1) p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers bei einer bestimmten Temperatur ist, p der Wasserdampfdruck der betreffenden Substanz bei der gleichen Temperatur, n die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes und n' die Anzahl der Mole Wasser, die bei der betreffenden Entwässerungsstufe auf ein Mol Metalloxyd kommen. k ist eine naturgegebene Konstante, die bei strenger Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes gleich 1 sein sollte, meist aber größer, seltener kleiner als 1 ist.

G. F. HÜTTIG sieht in der Vergrößerung der k -Werte das Wirken dissoziierender, in deren Verkleinerung die Wirkung assoziierender Kräfte. Derartige Kräfte müssen sich in solchen Systemen am deutlichsten zeigen, in denen das Wasser die größte Möglichkeit hat, an alle das System bildende Atome bzw. Ionen gleichmäßig heranzukommen. Das ist ohne Zweifel bei den als Permutiten bezeichneten synthetischen, amorphen, wasserhaltigen Alkali-Aluminium-Silikaten ebenso der Fall, wie bei den ihnen außerordentlich ähnlichen natürlichen kristallisierten Zeolithen.

¹⁾ Nr. VII: Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 385.²⁾ G. F. HÜTTIG, Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chem. 18 (1920), 27.

Bei beiden Verbindungsarten konnte in einigen dieser Abhandlung voraufgehenden Arbeiten gezeigt werden, daß Differenzierungen in deren Wasserbindung nachweisbar sind, die einsteils in der teilweisen Entwässerung mit flüssigem Ammoniak sich kenntlich machen¹⁾, anderenteils durch einen Austausch von OH-Gruppen der Permutite gegen SH-Gruppen einwirkender Alkalisulfidlösungen charakterisiert sind²⁾. Trotzdem drücken sich diese Differenzierungen in der Wasserbindung nicht in der Form der Abbaukurven aus, weil einmal alle Bodenkörper ineinander vollkommen löslich sind, und weil andermal offenbar starke adsorbierende Kräfte die Art des Wasseraustrittes aus ihnen beeinflussen.

Definitionsgemäß fallen diejenigen Wassermoleküle, die durch irgendwelche Kräfte chemische Wirkungen innerhalb solcher osmotischer Systeme ausüben, aus dem Begriff des „osmotisch gebundenen Wassers“ heraus³⁾. Man wird sie deshalb auch bei der Berechnung der k -Werte solcher Systeme berücksichtigen müssen, d. h. von n' , der Zahl der im System vorhandenen Wassermoleküle, abzuziehen haben. Die HÜTTIG'sche Gleichung erhält dann die Form:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k \cdot n}{n' - a}, \quad (3)$$

wobei a diejenigen Wassermoleküle bedeuten, die innerhalb des Systemes chemische Funktionen erfüllen.

In gewisser Weise erinnert diese Gleichung an die Formulierung eines durch G. F. HÜTTIG und H. GARSIDE⁴⁾ angeführten Grenzfalles, der dadurch charakterisiert ist, daß ein System Metalloxyd-Wasser mehr Wasser enthält, als zur chemischen Bindung an das Metalloxyd notwendig ist, wobei aber der Überschuß osmotisch gebunden ist. G. F. HÜTTIG und H. GARSIDE formulieren dafür den Ausdruck: *

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k_1}{N - k_2}, \quad (4)$$

wobei k_2 dem konstanten Betrag des an das Metalloxyd chemisch gebundenen Wassers Rechnung trägt, k_1 und N den Bezeichnungen k und n' der Gleichungen (2) und (3) entsprechen.

¹⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 321; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 385.

²⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 247.

³⁾ E. HEYMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 257.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 62.

Bei den Systemen Metalloxyd-Wasser liegen die Fälle meist so, daß überschüssiges Wasser in der Regel analytisch und formelmäßig gut erkannt werden kann. Das ist bei den Zeolithen und Permutiten nicht der Fall; denn hier liegen die Differenzierungen in der Wasserbindung nicht innerhalb bekannter stöchiometrischer Verhältnisse, und erst das Studium gewisser Reaktionen und Zustände führte zu einer solchen Erkenntnis. Die Unterschiede der k -Werte der Gleichungen (2) und (3) würden hier also den Beweis für die Existenz der viel und oft gesuchten Hydratstufen von Permutiten und vielleicht auch von Zeolithen liefern können¹⁾. Die rechnerische Erfassung der k -Werte für die mineralischen Zeolithe soll später erst gegeben werden, wenn noch mehr experimentelle Beobachtungen darüber vorliegen.

Der einfachste Permutit²⁾ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in der dreifachen Formelgröße als $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{Na}_6$ geschrieben, enthält nach dem jetzigen Stande der Permutitchemie von seinen 6 Wassermolekülen nur 4 als wirklich zeolithisches Wasser gebunden. Das 5. und 6. Wassermolekül ist in Form von OH-Gruppen dem Permutit eingegliedert, die wiederum durch SH-Gruppen austauschbar sind. Im Permutit der einfachen Formelgröße (mit 2 Molen Wasser) sind demnach nur $\frac{2}{3}$ seines Wassergehaltes, d. h. 1,33 Mole als osmotisch gebundenes Wasser enthalten. Die Berechnung der k -Werte aus den isothermen Abbaukurven³⁾ nach Gleichung (2) ergibt für nahezu das gesamte Temperaturgebiet des Abbaues eine Konstante $k \approx 2$. Dieser Permutit, wie auch alle anderen, fügt sich also nicht streng den Anforderungen des RAOULT'schen Gesetzes. Das ist aber dann der Fall, wenn man Gleichung (3) der Berechnung der k -Werte zugrundelegt (Tabelle 1).

Scheinbar etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Hydratationspermutiten. Der Permutit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder (in dreifacher Formelgröße) $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]_3$ enthält nicht 12 bzw. 4 Mole wirklich osmotisch gebundenes Wasser, sondern, da zu dem in Form von Hydroxylgruppen gebundenem noch Hydratationswasser kommt, ebenfalls nur 4 bzw. 1,33 Mole. Dasselbe ist auch der Fall bei anderen Permutiten und auch bei der freien Aluminium-

¹⁾ Eine treffliche Zusammenfassung der Arbeiten, die die Hydratstufen von Zeolithen und Permutiten zum Gegenstande haben, gibt W. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate. Leipzig 1929; S. 404ff.

²⁾ Erklärung der Schreibweise der Permutitformeln und Übersicht über die Chemie der Permutite findet sich in den Arbeiten II—VI dieser Arbeitsreihe.

³⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 204 (1932), 329.

kielesäure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{H}_6$. Das besagt aber, daß in allen Permutiten jeweils immer nur die gleiche Menge wirklich osmotisch gebundenen Wassers enthalten ist, während alles übrige Wasser irgendwelche chemische Funktionen zu erfüllen hat.

Daraus ergibt sich für die Berechnung der k -Werte der folgende Gedankengang: Solange während des Abbaues der Bodenkörper mehr Wasser enthält, als dem Grundtypus eines Permutites $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{Me}_6^1$ entspricht, wird man gleichzeitig mit dem als Hydroxylgruppen vorhandenen Wasser (a') den Überschuß als Hydratationswasser (a'') von n' in Abzug bringen können. In diesem Falle ist $a'' + a' = a$. Von dem Zeitpunkte an jedoch, da der Wassergehalt des Bodenkörpers den Grundtypus der Permutite unterschreitet, bzw. wenn überhaupt kein Hydratationswasser vorhanden ist, wird a'' gleich 0, d. h. $a' = a$. Diese Konsequenz ergibt sich aus den Erfahrungen bei der Entwässerung der Permutite. Die Entwässerung mit flüssigem Ammoniak und vor allem die $t-x$ -Diagramme¹⁾ lassen den Schluß zu, daß wenigstens im Anfangsstadium der Entwässerung nahezu alles austretende Wasser von den Hydratationsionen geliefert wird, während der als OH-Gruppen gebundene Wasseranteil infolge der starken Beeinflussung durch die äquivalente Menge Na^+ sehr lange Zeit im Permutit zurückgehalten wird und deshalb die schwerst entfernbaren Wasseranteile der Permutite darstellen²⁾. Das bedeutet aber, daß der Nenner $n' - a$ in Gleichung (3) nur so lange ein Maß für das wirklich osmotisch gebundene Wasser im Permutit darstellt, als n' kleiner als a bleibt. Denn von dem Augenblick an, wo $n' = 0$ wird, also nur noch in OH-Gruppen gebundenes Wasser im Bodenkörper vorhanden ist, verliert Gleichung (3) ihren Sinn. An ihre Stelle tritt dann wieder Gleichung (2). Das ist aber nur in den seltensten Fällen realisierbar. Denn die letzten Anteile des Wassers treten erst bei so hohen Temperaturen aus, daß infolge der Unsicherheit der p_0 -Werte die Werte für k ebenfalls großen Schwankungen unterliegen müssen.

Während bei den normalen Permutiten (Tabelle 1, Beispiel des Na-Permutites) die k -Werte auch bei der Abbautemperatur von 184° noch durchaus in der Nähe des Wertes 1 liegen, ist aus Tabelle 2 ersichtlich, daß die Hydratationspermutite mit fortschreitendem

¹⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 324ff.

²⁾ Vgl. W. H. TAYLOR, Z. Krist. **74** (1930), 1; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 385.

Tabelle 1

k-Werte im isothermen Abbau von
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{Na}_8$

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>n'</i>	<i>k</i> ₂	<i>a'</i>	<i>n' - a</i>	<i>k</i> ₃
100	14	2,00	1,99	0,66	1,33	1,16
	7	1,74	1,98	0,66	1,08	1,26
	4	1,62	2,12	0,66	0,96	1,25
	2	1,58	2,20	0,66	0,92	1,36
Mittel: 2,07				Mittel: 1,25		
184	15	1,53	2,45	0,66	0,87	0,87
	7	1,28	2,26	0,66	0,62	1,24
	4	1,16	2,21	0,66	0,50	0,95
	2	1,08	2,24	0,66	0,42	0,90
Mittel: 2,29				Mittel: 0,99		

t = Temp. in °C; *p* = Wasserdampfdruck bei *t*; *a''* = 0; *a'* = *a*; *n'* und *n' - a* ergeben sich aus Gleichung (3); *k*₂ und *k*₃ sind = *k*-Werte aus Gleichung (2) und (3);

Hilfswerte: *p*₁₈₄ = 8100 mm; *n* = 4.

Tabelle 2

k-Werte im isothermen Abbau von
 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2][\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]_3$

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>n'</i>	<i>k</i> ₂	<i>a''</i>	<i>a'</i>	<i>n' - a</i>	<i>k</i> ₃
69	14	4,00	2,79	2,00	0,66	1,34	0,92
	7	3,68	3,18	1,68	0,66	1,34	1,15
	4	3,54	3,56	1,54	0,66	1,34	1,34
	2	3,45	4,05	1,45	0,66	1,34	1,58
Mittel: 3,39				Mittel: 1,24			
100	15	3,38	3,31	1,38	0,66	1,34	1,31
	8	3,04	3,46	1,04	0,66	1,34	1,51
	5	2,87	3,60	0,87	0,66	1,34	1,68
	3	2,77	3,84	0,77	0,66	1,34	1,86
Mittel: 3,55				Mittel: 1,56			
184	15	2,66	4,18	0,66	0,66	1,34	2,11
	8	2,34	4,04	0,34	0,66	1,34	2,31
	5	2,17	4,00	0,17	0,66	1,34	2,47
	3	2,07	4,09	0,07	0,66	1,34	2,64
	2	2,00	4,15	—	0,66	1,34	2,77
Mittel: 4,09				Mittel: 2,46			

Zeichen wie in Tabelle 1; *a'' + a'* = *a*; Hilfswerte: *p*₆₉ = 224 mm;
*p*₁₈₄ = 8100 mm; *n* = 4.

Abbau allmählich ansteigende *k*₃-Werte liefern. Das kann sogar so weit gehen, daß der korrigierte *k*-Wert (bei 184° *k*₃ = 2,77) des bereits auf die Stufe von $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ entwässerten Permutites die Größe des unkorrigierten *k*-Wertes zu Anfang der

Entwässerung (bei $69^\circ k_2 = 2,79$) erreicht. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Entwässerung eines Permutites im höchsten Maße reversibel ist. Aus dem Permutitverband austretendes Wasser wird nicht sofort der Gasphase angehören können, weil es auf seinem Wege dorthin auf Ionen und Atomgruppen stößt, die es zu fixieren suchen. Man hat keine Möglichkeit, darüber nähere Aussagen zu machen; aber aus den stetig ansteigenden k_3 -Werten geht zweifellos hervor, daß beim Abbau die Oberflächenkräfte zwischen den Molekülen der festen und der Gasphase allmählich steigen und schließlich größer werden, als die chemischen Anziehungskräfte im Molekül des Bodenkörpers. Dementsprechend wird gegen Ende des Hydratabbaues eine mehr oder minder vollkommene Umlagerung der im Bodenkörper verbleibenden Wasseranteile im Sinne dieser Kräfteverlagerung erfolgen.

In ganz ähnlicher Weise verläuft der Abbau der freien Aluminiumkieselsäure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{H}_6$ (Tabelle 3).

Tabelle 3
k-Werte im isothermen Abbau von
 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{10}\text{O}_{28}(\text{OH})_2]\text{H}_6$

<i>t</i>	<i>p</i>	<i>n'</i>	<i>k₂</i>	<i>a''</i>	<i>a'</i>	<i>n' - a</i>	<i>k₃</i>
77	12	3,00	3,26	1,00	0,66	1,34	1,45
	7	2,82	3,57	0,82	0,66	1,34	1,71
	4	2,72	3,95	0,72	0,66	1,34	1,94
	3	2,66	4,11	0,66	0,66	1,34	2,07
	2	2,60	4,37	0,60	0,66	1,34	2,25
Mittel: 3,85				Mittel: 1,88			
111	13	2,53	3,74	0,53	0,66	1,34	1,98
	5	2,33	4,18	0,33	0,66	1,34	2,40
	3	2,25	4,43	0,25	0,66	1,34	2,67
	2	2,20	4,62	0,20	0,66	1,34	2,81
Mittel: 4,24				Mittel: 2,46			
160	14	2,10	4,04	0,10	0,66	1,34	3,59
	4	1,88	4,40	—	0,66	1,22	2,85
	3	1,85	4,51	—	0,66	1,19	2,90
	2	1,75	4,51	—	0,66	1,09	2,80
Mittel: 4,36				Mittel: 3,04			

a' = als OH-Gruppen gebundenes Wasser; *a''* = Wasser aus dem Kationenteil;
Hilfswerte: $p_{77} = 314,4$ mm; $p_{111} = 1112$ mm; $p_{160} = 4600$ mm; $n = 3$.

Wie vorhin, so liegt auch hier wieder der k_3 -Wert der zum Anhydrid $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{H}_{12}\text{O}_{27}]$ entwässerten Aluminiumkieselsäure (bei $160^\circ k_3 = 3,59$) ganz in der gleichen Größenordnung, wie der der freien Aluminiumkieselsäure (bei $77^\circ k_2 = 3,26$). Trotzdem müssen hier noch andere Verhältnisse eine Rolle spielen, denn k_3 beginnt gleich

zu Anfang mit wesentlich höheren Werten, als es bei den übrigen Permutiten sonst der Fall ist. Es ist auffallend, daß diese Erscheinungen besonders bei Permutiten ausgeprägt sind, die eindeutig definierte Hydratstufen haben, wie z. B. die Hydratationspermutite und die Aluminiumkieselsäure. Die Vermutung, daß es die hydratationsfähigen Bestandteile sind ($\text{Ca}^{++} \rightarrow [\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x]^{++}$, Aluminiumkieselsäure-Anhydrid \rightarrow freie Säure), die die Festhaltung des Wassers bei mittleren Entwässerungsstufen veranlassen, und damit dem austretenden Wasser Funktionen erteilen, die einer chemischen Bindung ähnlich sind, liegt hier besonders nahe.

Gelegentlich der Untersuchung über die Wasserbindung in den natürlich vorkommenden Zeolithen¹⁾ wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich bei der Entwässerung der Zeolithe und Permutite zweifellos mehrere Vorgänge überlagern. Die hier mitgeteilten Zahlenwerte scheinen ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Vermutung zu sein.

Zusammenfassung

1. Die HÜTTIG'sche Formel $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k \cdot n}{n'}$ wurde für solche Stoffe mit osmotischer Wasserbindung, bei denen Differenzierungen in der Wasserbindung nachweisbar sind, dahin abgeändert, daß dem Nenner ein Korrektionsglied zugefügt wird, das diejenigen Wassermoleküle erfaßt, die innerhalb des Systems chemische Funktionen erfüllen:
 $\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k \cdot n}{n' - a}.$

2. Es ergibt sich, daß die Permutite ohne Hydratationswasser der unkorrigierten Gleichung nicht gehorchen und sehr hohe k -Werte zeigen, daß sie sich aber der korrigierten Gleichung mit $k \approx 1$ gut anpassen. Die Permutite, die Hydratationswasser enthalten, und auch die freie Aluminiumkieselsäure folgen zwar zu Anfang des Abbaues der korrigierten Gleichung, späterhin aber treten Überlagerungerscheinungen verschiedener Vorgänge bei der isothermen Entwässerung auf, die die anfänglich um 1 herumliegenden k -Werte so weit ansteigen lassen, daß sie sogar die Beträge der k -Werte der unkorrigierten Gleichung erreichen. Adsorptionsvorgänge und Hydratationsbestrebungen des teilweise entwässerten Permutites werden als die Ursache dafür angenommen.

¹⁾ E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 385.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1934.

II. Die Ammoniakate von Calcium- und Bariumnitraten¹⁾

Von M. A. PORTNOW und B. B. WASSILIEW

Mit 2 Figuren im Text

I. In dieser Arbeit wie auch in der vorigen beschäftigten wir uns mit den Fragen des Gleichgewichts und der Löslichkeit im flüssigen Ammoniak.

Die Methodik der Löslichkeitsbestimmungen und der Untersuchung von Ammoniakaten wurde von uns früher beschrieben²⁾.

2. Das Gleichgewicht Calciumnitrat-Ammoniak

Das Calciumnitrat wurde mittels wasserfreier Salpetersäure entwässert und enthielt 99,6% Ca(NO₃)₂.

Die Löslichkeit von Calciumnitrat in Ammoniak ist in der Tabelle 1 und in dem Diagramm Fig. 1 angegeben.

Tabelle 1

Das System Ca(NO₃)₂NH₃

Die Löslichkeit von Ca(NO₃)₂ in flüssigem Ammoniak in Gramm auf 1000 g Ammoniak

Versuchs-Nr.	Lösungstemp. in °C	Calciumnitrat in g	Korrigierte Löslichkeit	Abweichung in %
1	— 69,5	591	591	0,0
2	— 67	597,2	597,2	0,0
3	— 63	627,1	627,2	0,0
4	— 51	705,2	705,2	0,0
5	— 41	759,6	759,8	0,0
6	— 19,5	789,4	791,8	0,25
7	— 9,5	829,2	832	0,48
8	+ 14,0	985,7	892,2	0,73
9	+ 18	915,5	923,1	0,83
10	+ 48,5	1082,4	1110,5	2,1
11	+ 53	1125,4	1155	2,6
12	+ 70	1387,6	—	—

¹⁾ Die Ammoniakate von Ca- und Na-Chloriden und Cyaniden von B. B. WASSILIEW, M. P. GOLOWKOW u. J. L. ETTINGER, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 341.

²⁾ An der kristallographischen Untersuchung war Ing. M. P. GOLOWKOW beteiligt.

Bemerkungen:

Versuch 1. Anisotrope, große Platten von unregelmäßiger, meistens verlängerter Form mit hoher Doppelbrechung. Es kommen auch Nadeln vor.

Versuch 2. Ebenso wie in Nr. 1.

Versuch 4. Beim Schmelzen der festen Phase beobachtet man anisotrope Körner von unregelmäßiger, aber verlängerter Form, mit einer beträchtlichen Doppelbrechung. Zuweilen sind die Platten von regelmäßigen rhombischen Umrissen.

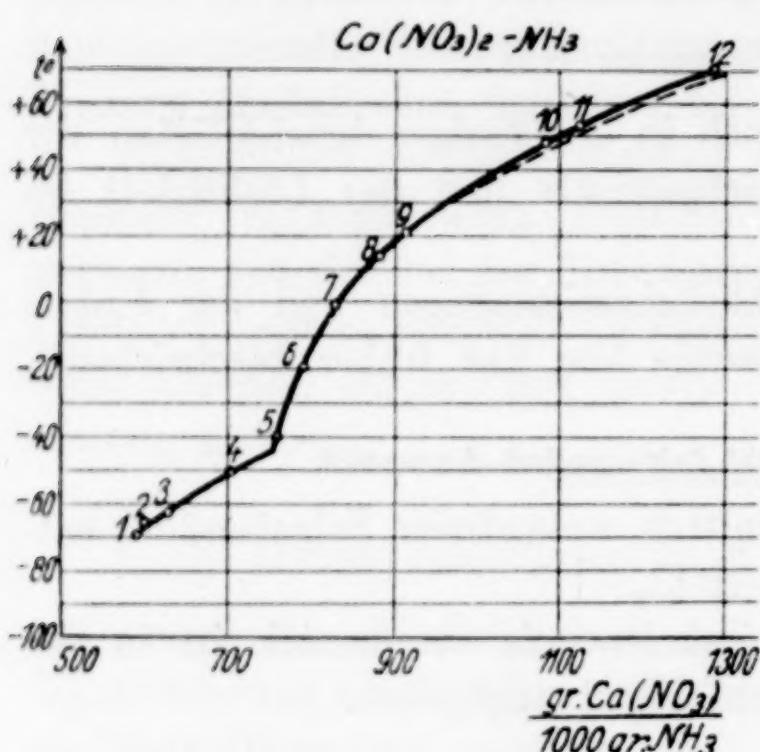


Fig. 1

mige Körner und Platten in verschiedensten Kombinationen.

Versuch 8. Anisotrope kleine Nadeln und Platten von vergrößerter, zuweilen unregelmäßiger Form.

Versuch 9. Anisotrope, nadelförmige und unregelmäßige Körner mit beträchtlicher Doppelbrechung.

Versuch 10. Plattenförmige, rundliche Körner mit starker Doppelbrechung.

Da die polythermische Methode einen methodischen Fehler infolge der Veränderung der wahren Menge des Lösungsmittels mit steigender Temperatur aufweist, so haben wir die Korrektur auf das verdunstete Ammoniak berechnet und die korrigierte Kurve gezeichnet im Diagramm gezeichnet.

Bei -43° sehen wir auf der Kurve den Übergangspunkt, der auch durch eine scharfe Veränderung der morphologischen Eigenschaften der festen Phase bestätigt wird.

Ungefähr bei $+20^\circ$ zeigt die Löslichkeitskurve einen Knick, und die Löslichkeit steigt mit der Temperatur langsamer als bei

Versuch 5. Anisotrope große Nadeln mit einer mittleren Doppelbrechung.

Versuch 6. Häutchen, zuweilen von poröser Form mit schwacher Doppelbrechung. Bei abermaliger Durchsicht wurden sehr kleine, rundliche, anisotrope Körner beobachtet.

Versuch 7. Anisotrope, unregelmäßige und nadelförmige Körner und Platten in verschiedensten Kombinationen.

tieferen Temperaturen. Wir vermuteten, daß im Temperaturbereich von -43° bis $+20^{\circ}$ ein besonderes Ammoniakat besteht. Dieses Ammoniakat wurde auch durch das Überleiten des Ammoniaks über das trockene Salz bis zu einem beständigen Gewicht hergestellt.

Tabelle 2

Temperatur in $^{\circ}$ C	Ca(NO ₃) ₂ in g	NH ₃ -Verbrauch in g	Beziehung NH ₃ Ca(NO ₃) ₂
+ 20	9,800	3,634	3,58
0	8,116	3,283	3,89

Auf Grund dieses Versuchs halten wir das Bestehen von Tetraammoniakat des Calciumnitrats für möglich. Den Unterschied im Gehalt an Ammoniak kann man auf die Verminderung der Beständigkeit von Tetraammoniakat mit steigender Temperatur zurückführen. Bei $+60^{\circ}$ verliert das Tetraammoniakat völlig das NH₃. Das von uns hergestellte Ammoniakat wurde konoskopisch untersucht und mit den kristallographischen Angaben für das auch von uns hergestellte Tetrahydrat verglichen.

Tabelle 3

Kristallographische Eigenschaften der Solvate von Calciumnitrat

Das Salz	2V in $^{\circ}$ C	Ng	Np	Nm	Bemerkung
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O . . .	45	1,504	1,465	1,498	
Ca(NO ₃) ₂ ·4,00NH ₃ . . .	45	1,510	1,475	—	Rundliche Körner
Ca(NO ₃) ₂ ·4,00NH ₃ . . .	—	1,510	—	—	Ebenso

3. Das Gleichgewicht Bariumnitrat-Ammoniak

Die erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf das zweifach umkristallisierte KAHLBAUM'sche Präparat (vgl. Tabelle 4 und das Diagramm Fig. 2).

Tabelle 4

Das System Ba(NO₃)₂-NH₃

Die Löslichkeit von Ba(NO₃)₂ in flüssigem Ammoniak in Grammen auf 1000 g NH₃

Versuchs-Nr.	Lösungstemp. in $^{\circ}$ C	Ba(NO ₃) ₂ in g	Korrigierte Löslichkeit	Abweichung in %
1	2	3	4	5
1	— 27	51,30	51,40	—
2	— 15,5	115,3	115,7	0,34
3	— 9	137,3	138,0	0,51
4	— 7	168	168,8	0,47
5	— 0,5	270,4	278,4	0,72
6	+ 0,5	287,1	—	—
7	+ 2,5	362,4	—	—
8	+ 8,7	511,2	514,0	0,55
9	+ 12,7	671	676	0,75
10	+ 22	1058	1058	1,00
11	+ 51	1385	1948	3,30

Versuch 1. Beim Abkühlen bilden sich in der Röhre stark doppelbrechende Kristalle in Form von Nadeln, positiv und verlängert (nach Ng). Tafelartige Kristalle kommen auch vor.

Versuch 2. Stark doppelbrechende Kristalle in Form von polysynthetischen Doppelgängern, abgesonderten, richtig sechseckigen Plättchen und auch oft sechsstrahligen Sternen.

Versuch 3. Stark doppelbrechende Kristalle in Form von polysynthetischen Doppelgängern, richtig sechseckigen Plättchen.

Versuch 4. Stark doppelbrechende Kristalle, wobei in der Hauptmasse auch Körner von unregelmäßiger Form vorkommen.

Versuch 5. Stark doppelbrechende Kristalle in Form von Nadeln oder Tafeln.

Versuch 6 und 7. Stark doppelbrechende, mehr oder weniger grobe Körner von unregelmäßiger Form, auch Tafeln und Säulen. Die säulenförmigen Kristalle sind positiv verlängert.

Versuch 9. Nadelförmige, stark doppelbrechende Kristalle.

Versuch 10. Stark doppelbrechende Kristalle in Form von Nadeln mit kurzen, paarweise angeordneten Seitenauswüchsen. Die Hauptzone einer solchen Nadel ist parallel zu Ng orientiert. Die Nadeln bilden gitterartige Aggregate.

Auf der Löslichkeitskurve (Fig. 2) bemerken wir einen Knick bei -9° , der kristallogisch bestätigt wird.

Bei niedrigen Temperaturen haben wir polysynthetische Doppelgänger, bei höheren Temperaturen eine gitterförmige Struktur.

Die Löslichkeit in Ammoniak wächst vom Knick sehr stark mit der Temperatur an. Beim Überleiten des Ammoniaks über das Bariumnitrat wird die Absorption von Ammoniak nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet.

Tabelle 5

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	Ba(NO ₃) ₂ in g	NH ₃ -Verbrauch in g	Beziehung NH ₃ : Ba(NO ₃) ₂
- 12	5,504	1,294	3,57

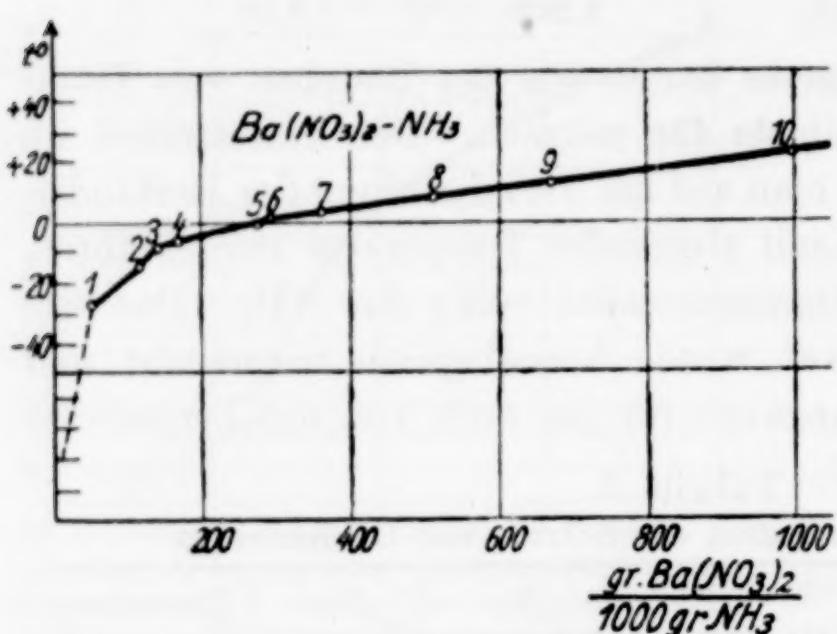


Fig. 2

Oberhalb — 10° wird das Ammoniakat leicht zersetzt. Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse halten wir das Bestehen eines Bariumnitrat-tetraammoniakats für sehr wahrscheinlich.

4. Diskussion

Für die Löslichkeit von Barium- und Calciumnitraten in Ammoniak sind Literaturangaben von HUNT¹⁾ und LINHARD und STEPHAN²⁾ vorhanden.

Tabelle 6
Vergleich unserer Ergebnisse mit den Literaturangaben

Salze	HUNT	Verfasser	LINHARD, STEPHAN	Verfasser
Ca(NO ₃) ₂	t° — 25° 802	t° — 25° 940	t° — 0° 822	t° — 0° 825
Ba(NO ₃) ₂	t° — 25° 972	t° — 20° 1060	t° — 0° 218	t° — 0° 280,0

Von den HUNT'schen Angaben weichen unsere Ergebnisse sehr stark ab.

Mit LINHARD und STEPHAN stimmen unsere Ergebnisse für die Löslichkeit von Calciumnitrat gut überein.

Zusammenfassung

1. Die Löslichkeit von Ca(NO₃)₂ in flüssigem Ammoniak steigt mit der Temperatur. In einem beträchtlichen Temperaturbereiche besteht ein Ammoniakat von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Ca(NO₃)₂·4 NH₃ (bei 0° wurde Ca(NO₃)₂·3,89 NH₃ erhalten), kristall-optisch dem Ca(NO₃)₂·4 H₂O sehr ähnlich.

2. Die Löslichkeit von Bariumnitrat wächst mit der Temperaturveränderung sehr stark. Bei niedrigen Temperaturen besteht ein Ammoniakat von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Ba(NO₃)₂·4 NH₃. Bei — 14° wird Ba(NO₃)₂·3,57 NH₃ erhalten.

3. Die beiden Tetraammoniakate von Barium- und Kaliumnitrat sind unbeständig, was mit der BILTZ'schen Regel übereinstimmt, da die beiden Niträte in Ammoniak leicht löslich sind.

¹⁾ HUNT, Journ. Am. chem. Soc. 1932, Nr. 9.

²⁾ LINHARD u. STEPHAN, Z. phys. Chem. 1933, 163.

Leningrad, Staatliches Institut für angewandte Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1934.

Das Kohlenoxyfluorid COF_2

Von OTTO RUFF und GUSTAV MILTSCHITZKY

Mit einer Figur im Text

Das Kohlenoxyfluorid ist bis jetzt nicht bekannt. Es entsteht bei der Fluorierung organischer Verbindungen, welche eine Carbonylgruppe enthalten, neben anderen fluorierten Kohlenstoffverbindungen, Fluorwasserstoff und event. auch Kohlendioxyd. Die Abscheidung des COF_2 aus Gemischen mit anderen Gasen ist wegen seiner großen Empfindlichkeit gegen Wasser jeder Art im wesentlichen nur durch fraktionierte Destillation möglich. Bei Gegenwart von CO_2 versagt aber auch diese, weil die Siedetemperaturen beider Gase zu nahe beieinander liegen. Zur Gewinnung des Gases eignen sich deshalb nur Wege, die eine nachträgliche Reinigung entbehrlich machen. Der einfachste dieser Wege ist die Darstellung aus reinem Kohlenoxyd und reinem Fluor. Als Fluorquelle benutzten wir einerseits elektrolytisch aus Kaliumbifluorid gewonnenenes elementares Fluor, andererseits Silberdifluorid.

F_2 und CO

Unter Atmosphärendruck und bei Zimmertemperatur setzt die nach Zündung explosionsartig verlaufende Reaktion der beiden Gase nur langsam ein. Man kann z. B. gleiche Mengen CO und F_2 zusammen durch ein Glasrohr leiten und die Reaktion erst nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, dann aber mit lautem Knall, erhalten.

Unter hinreichend verminderter Druck (z. B. 20 mm Hg) und bei Zimmertemperatur ist die Reaktion unmerkbar langsam. Die äquimolekulare Mischung lässt sich auch durch einen starken Funken nicht zünden; sie geht über den Bereich des Entladungsraumes kaum hinaus. Einfach und sicher erreicht man die Vereinigung, indem man entsprechend der beistehenden Skizze unter Atmosphärendruck Fluor in eine Kohlenoxydatmosphäre austreten lässt und das Gasgemisch an der Eintrittsstelle durch einen elektrischen Funken zündet; sie vollzieht sich in einer schwach blauen Flamme.

Das Fluor wird dem Quarzkolben *A* durch ein Cu-Röhrchen *B* von 1 mm lichter Weite zugeführt; dieses steckt zusammen mit einer Quarzkapillare *C*, die den Cu-Draht der Zündung mit Pt-Spitze einführt, in dem Zuleitungsrohr *D* für das CO. Das CO wird frei von O_2 und völlig trocken verwendet, das Fluor durch Ausfrieren bei -70°C von seinen Verunreinigungen befreit. Die Apparatur wird mit CO gefüllt, die Funkenstrecke in Gang gebracht und dann das Fluor zugelassen; die alsbald gebildete Flamme darf nie verlöschen. Die Reinheit des gebildeten COF_2 , das in den durch flüssige Luft gekühlten Vorlagen *E* und *F* verdichtet wird, hängt im wesentlichen von der des zugeführten Fluors ab.

Aller Sauerstoff im Fluor bildet Kohlendioxyd, welches das COF_2 untrennbar verunreinigt. Die Schwierigkeit, das Fluor sauerstofffrei zu bekommen, lässt darum wirklich reines COF_2 auf diesem Wege kaum erhalten. Der naheliegende Gedanke, das Fluor nach O. RUFF und W. MENZEL¹⁾ von seinem Sauerstoffgehalt zu befreien, lässt sich nicht verwirklichen, weil die beiden Gase, wie schon bemerkt, bei dem für diese Reinigung erforderlichen Gesamtdruck von 20 bis 30 mm Hg trotz der Funkenstrecke nicht miteinander reagieren.

Nachstehend die Analysen zweier Gase, die wir erhalten haben, nachdem der Fluorapparat vor der Zündung bereits 2 Stunden in Betrieb gewesen war. (Der Gehalt an SiF_4 ist auf die Reaktion der heißen Gase mit der Quarzwand zurückzuführen.)

1. In 463,3 mg des Reaktionsgases der Dichte $D = 60,4$ waren 9,98 mg SiF_4 , 92,50 mg CO_2 , 360,82 mg COF_2 .

2. In 476,40 mg der Dichte $D = 60,0$ waren 30,46 mg SiF_4 , 118,45 mg CO_2 , 327 mg COF_2 .

Die Vermutung, daß das CO_2 auch aus einer Reaktion der Form $2\text{COF}_2 \rightarrow \text{CF}_4 + \text{CO}_2$ stammen könnte, mußte fallen gelassen werden, weil in den gebildeten Gasen niemals CF_4 nachzuweisen war.

Einen wirklich zuverlässigen Weg zur Herstellung von reinem COF_2 fanden wir in der Umsetzung des CO mit Silberdifluorid²⁾.

¹⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 204.

²⁾ O. RUFF u. M. GIESE, Z. anorg. u. allg. Chem. **219** (1934), 144.

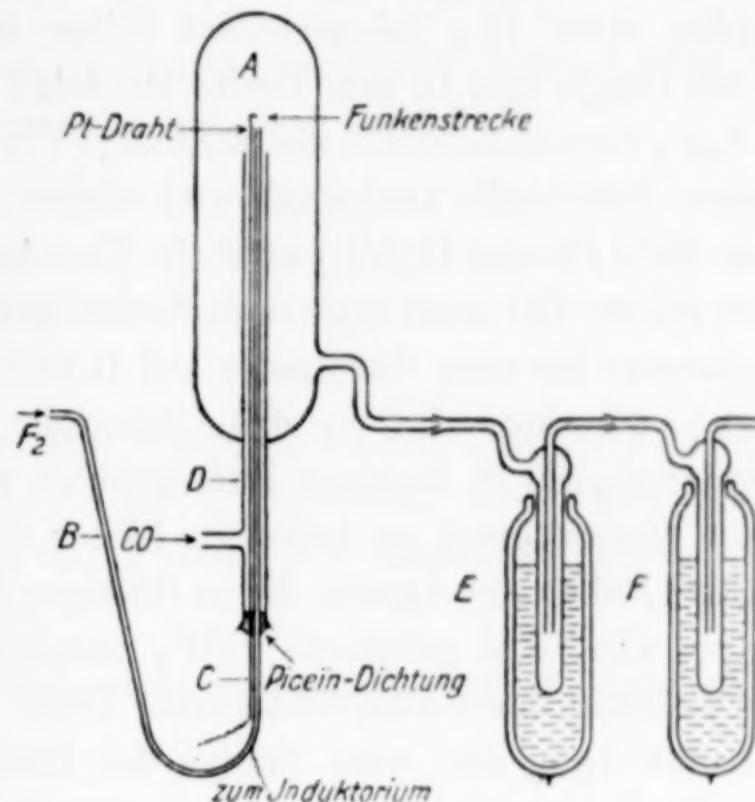


Fig. 1

CO und AgF_2

In Form von AgF_2 kommt Fluor völlig sauerstofffrei mit CO zur Reaktion; die Herstellung des AgF_2 wird mit derjenigen des COF_2 wie folgt verbunden:

In einem etwa 60 cm langen Quarzrohr von 20 mm lichter Weite werden etwa 15 g feinzerteiltes Silber in einem Cu-Schiffchen von 20 cm Länge und 16 mm Breite zunächst in der beschriebenen Weise in AgF_2 verwandelt; das überschüssige Fluor wird dann durch trocknen reinen Stickstoff verdrängt und dieser durch reines, O_2 -freies CO (aus HCO_2H und H_2SO_4) ersetzt. Der Anschluß des Gasometers mit dem reinen CO muß natürlich derart geschehen, daß der Raum der Apparatur bis zum Gasometer auf Hochvakuum leergepumpt werden kann; außerdem wird vor das Quarzrohr mit dem AgF_2 eine Gasfalle geschaltet, die in flüssiger Luft gekühlt wird, um das Gas von jeder Spur Wasserdampf zu befreien; hinter das Quarzrohr kommen zwei weitere Fallen aus Quarz, die in flüssiger Luft gekühlt werden. In der ersten wird das gebildete COF_2 gesammelt; die zweite dient zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit. Beim Überleiten des CO erwärmt sich das AgF_2 und wird infolge der Bildung von AgF zitronengelb. Die Reaktion ist beendet, wenn sich das gelbe AgF abkühlt. Der Umsatz ist quantitativ.

Das gebildete AgF ist rein, kann durch Überleiten von F_2 erneut fluoriert und wieder beliebig oft mit CO umgesetzt werden.

Das in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage gesammelte COF_2 ist rein. Bei einer weiteren Reinigung, besonders aus Glasgefäßen, liefert man nur Gefahr, das Gas mit CO_2 und SiF_4 zu verunreinigen, die sich bei Gegenwart schon von Spuren Wasserdampf bilden.

Eigenschaften: Das COF_2 ist farblos, riecht stechend und bildet mit Wasserdampf sofort Nebel; es entstehen HF_{aq} und CO_2 .

Dampfdruck: Es wurde mit einem Quarzspiralmanometer als Nullinstrument statisch gemessen. Die Werte sind aus der beistehenden Tabelle ersichtlich.

Dampfdruck des COF_2

$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{abs.}$	Gemessen mm Hg	Berechnet mm Hg	$t^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{abs.}$	Gemessen mm Hg	Berechnet mm Hg
— 127,8	145,4	39,0	39,1	— 106,3	166,9	185,3	186,9
— 122,0	151,2	61,0	61,0	— 100,6	172,6	272,9	274,6
— 114,6	158,6	99,2	102,5	— 97,5	175,7	334,5	334,5
— 113,7	159,5	108,5	108,5	— 88,3	184,9	581,3	580,2
— 111,3	161,9	130,7	129,8				

Die logarithmische Dampfdrucklinie entspricht demnach der Gleichung $\log p = 7,3231 - 843,05 \frac{1}{T}$.

Die Siedetemperatur berechnet sich zu

$$\text{Siedepunkt} = 189,90 \text{ abs.} = -83,1^\circ \text{C} \pm 0,5^\circ.$$

Die Verdampfungswärme nach CLAUSIUS-CLAPEYRON beträgt 3842 cal/Mol; die TROUTON'sche Konstante hat den Wert 20,8.

Schmelztemperatur: Mehrere Aufnahmen von Erwärmungskurven mit etwa 3 cm^3 festem COF_2 unter Verwendung eines dreifachen Kupferkonstantanthermoelementes ergaben in guter Übereinstimmung $-114,0^\circ \pm 0,3^\circ \text{C}$.

Das spezifische Gewicht wurde in einem Quarzpyknometer bestimmt. Das Gefäß enthielt 1,029 g Substanz. Das COF_2 wurde im Pyknometer eingefroren; zur Füllung der Risse und Hohlräume wurde O_2 darüber verflüssigt.

Nach der Ablesung wurde der Sauerstoff vergast und dessen Volumen gemessen.

Aus dem abgelesenen Volumen im Pyknometer und der gemessenen Sauerstoffmenge ließ sich die Dichte des festen COF_2 in flüssiger Luft zu $1,388 \text{ g/cm}^3$ berechnen.

Die Dichte des flüssigen COF_2 wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; sie lässt sich durch die Gleichung

$$d = 1,809 - 0,00420 T$$

ausdrücken. Aus der Gleichung errechnet sich die Dichte beim Schmelzpunkt zu $d_{\text{Smp.}} = 1,139 \text{ g/cm}^3$, und das Molvolumen beim Schmelzpunkt = 57,95.

Chemische Eigenschaften:

Reagens	Beobachtungen
H_2O und wässrige Lösungen aller Art	Nebel, Gasentwicklung, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{F}_2$, Erwärmung.
Konzentrierte H_2SO_4	Schwache Erwärmung, Schäumen, CO_2 , H_2F_2 .
NaOH	Vollständige Adsorption.
CaO	Vollständige Adsorption beim Erhitzen.
NH_3	Bildung von Harnstoff, Guanidin, Isocyanursäure und H_2F_2 .
Na	Feuererscheinung, Bildung von NaF , Na_2CO_3 , C.
Mg, Al, Zn	Beim Erhitzen auf dunkle Rotglut ZnF_2 , MgF_2 , AlF_3 und CO.

Reagens	Beobachtungen
KJ	Beim Erhitzen auf Rotglut zuerst Gelbfärbung, dann schwach violette Dämpfe.
SiO ₂	Bei Zimmertemperatur sehr langsamer Angriff.
Glas	Wird sofort geätzt, Bildung von CO ₂ , SiF ₄ .
Hg, Ag, HCl, H ₂ S	Keine Reaktion bemerkbar.

Zusammenfassung

Aus CO und gewöhnlichem Fluor erhält man kein reines COF₂. Reines COF₂ entsteht beim Überleiten von reinem CO über AgF₂. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des neuen Gases werden festgestellt. Unter den letzteren ist die überaus leichte Hydrolyserbarkeit des neuen Stoffes besonders bemerkenswert.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Universität und der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. November 1934.

Über die praktische Unterscheidung von Ausscheidungs- und Martensithärtung

Von F. SAUERWALD und H. GROSS

Seitdem auch bei Ausscheidungen, besonders in Eisenlegierungen, sehr große Härteänderungen von derselben Größe wie bei der Martensithärtung aufgefunden worden sind, ist es häufig wichtig, ermitteln zu können, welche von beiden Härtungsarten eingetreten ist. Man kann dies, wie im folgenden gezeigt wird, auf einfachem Wege durch Warmhärtebestimmungen feststellen.

Bei einer Untersuchung über Härtungsvorgänge bei Fe-Cr-C-Legierungen, bei denen sowohl Ausscheidung als auch Martensitbildung auftritt, wollte man z. B. wissen, ob die hohe Härte von 600 Brinelleinheiten schon durch die Ausscheidung, die bei einer Glühung bei 870° eintritt, hervorgerufen wird, oder erst durch die bei tieferen Temperaturen eintretende Martensitbildung. Es wurden Warmhärtebestimmungen mit einem Poldi-Hammer während der $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden dauernden Abkühlung von Glühtemperatur bis Raumtemperatur vorgenommen, die in Zahlentafel 1 aufgeführt sind. Es ergab sich, daß die Härtesteigerung erst zwischen 200 — 300° einsetzt, sie ist also auf die Martensitbildung zurückzuführen, die als bei derselben Temperatur beginnend durch den Ausdehnungseffekt am Dilatometer und bei Raumtemperatur auch röntgenographisch nachgewiesen wurde.

Wenn die Härtung selbst hier auch nur durch den Martensit hervorgerufen wurde, so ist, wie am anderen Orte¹⁾ näher auseinandergesetzt wird, in diesem Falle die Möglichkeit der Martensitbildung, doch mit der bei höherer Temperatur erfolgten Ausscheidung von chromhaltigen Kristallarten ursächlich verknüpft. Die Verarmung des bei höherer Temperatur vorliegenden γ -Mischkristalls an Chrom, welche durch die Ausscheidung eintritt, verhindert nämlich das Beständigbleiben des Austenits. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus einer dritten Reihe von Warmhärteversuchen (Zahlentafel 1),

¹⁾ Diss. H. Gross, Technische Hochschule Breslau, 1935.

bei der ohne Glühung bei höherer Temperatur auch keine Härtung von 300° ab eintritt.

Zahlentafel 1

Warmhärten eines Stahles mit 1,47 % C und 11,40 % Cr bei der Abkühlung nach verschiedener Wärmebehandlung

Temperatur in ° C	3 Stunden bei 870° geäglüht	2 Stunden bei 870° geäglüht	1/4 Stunde bei 350° geäglüht
500	252 B.-E.	265 B.-E.	—
450	265 „	265 „	—
370	279 „	286 „	—
300	297 „	307 „	252 B.-E.
200	359 „	375 „	301 „
80	441 „	435 „	332 „
50	502 „	478 „	—
30	578 „	600 „	307 „
20	610 „	630 „	307 „

Breslau, Hauptversuchsanstalt der vereinigten Oberschlesischen Hüttenwerke-A.-G. und Lehrstuhl für Metallographie und Materialprüfung, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. November 1934.

Über das Tetrafluorid des Zirkons und Hafniums

Von G. von HEVESY und W. DULLENKOPF

Mit einer Figur im Text

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ wurde über das Verhalten der Oxyfluoride des Zirkons und Hafniums berichtet. Es sind stets Verbindungen des Zirkonyl- bzw. Hafnylradikals, die bei der Kristallisation aus flußsaurer Lösung erhalten werden. Das Fluorid des Zirkons bzw. Hafniums erhält man dagegen auf einfache Weise durch Erhitzen der leicht darstellbaren Ammoniumdoppelfluoride. Auf diesem Wege hat bereits MARIGNAC²⁾ im Jahre 1860 ZrF_4 gewonnen. In einer auf Veranlassung von einem von uns ausgeführten Untersuchung fand S. HARTMANN³⁾, daß die Zersetzung des $(NH_4)_2HfF_6$ leichter erfolgt, als die der entsprechenden Zirkonverbindung. Im Gegensatze zu den übrigen Halogeniden des Zirkons, die sich bereits in feuchter Luft sofort zersetzen, zeichnet sich das Fluorid durch seine große Stabilität aus. Es ist in Wasser sowie in Mineralsäuren und Alkalien sehr schwer löslich, von heißen Mineralsäuren sowie von alkalischen Lösungen wird es nur langsam angegriffen. Die Analyse der wäßrigen Lösung, die wochenlang mit ZrF_4 in Berührung war, ergab einen ZrO_2 -Gehalt von 0,424 g in 100 cm³. Wir haben die Verbindung so dargestellt, daß wir das in einem Pt- oder Ni-Schiffchen befindliche $(NH_4)_2ZrF_6$ in einer Röhre aus Platin oder Nickel, durch die ein Stickstoffstrom geleitet wurde, einige Stunden lang unterhalb 500° erhielten, wobei reines Zirkonfluorid zurückblieb. Bei Erhöhung der Temperatur auf etwa 600° sublimierte auch das ZrF_4 und schlug sich an den gekühlten Wänden des Rohres in schönen länglichen Kristallen nieder. Es erwies sich am zweckmäßigsten, die Sublimation bei etwa 850° auszuführen.

Eine Dichtebestimmung mit dem Pyknometer ergab für das Zirkontetrafluorid $d_{25^\circ} = 4,54$. Röntgenographisch wurde für das-

¹⁾ G. v. HEVESY u. O. H. WAGNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 194.

²⁾ C. MARIGNAC, Ann. chim. phys. 60 (1860), 257; vgl. auch L. WOLTER, Chem.-Ztg. 32 (1908), 606.

³⁾ S. HARTMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 355; vgl. auch J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 1.

selbe Präparat von G. E. R. SCHULZE¹⁾ im Institut von Prof. V. M. GOLDSCHMIDT 4,66 festgestellt, während die Dichte des HfF_4 sich auf Grund der röntgenographischen Daten zu 7,13 ergibt. Das Molekularvolumen der Hafniumverbindung (35,71) ist demnach um 0,49% kleiner als das der Zirkonverbindung. Ein ähnliches Ergebnis ist bereits beim Vergleich der Molekularvolumina des SrZrO_3 und SrHfO_3 von A. HOFFMANN²⁾ festgestellt worden, der den Radius des vierwertigen positiven Hafniumions um 0,01 Å kleiner fand als den des entsprechenden Zirkoniumions.

Die morphologischen Eigenschaften der Zirkontetrafluorid- und der auf analogem Wege gewonnenen Hafniumtetrafluoridkristalle hat Herr Prof. STEINMETZ-München freundlicherweise untersucht, wobei er zu folgendem Ergebnis gelangte:

Zirkoniumtetrafluorid:

Monoklin prismatisch, $a:b:c = 0,9586:1:0,7740$; $\beta = 94^\circ 30'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{2}11\}$.

An den besten Kristallen sind m und q ungefähr gleich groß ausgebildet, so daß die Kristalle einem regulären Oktaeder nicht unähnlich sehen; die Mehrzahl der Kristalle aber sind parallel der c -Achse verlängert; die vordere Prismenkante ist oft von a abgestumpft; ω ist verhältnismäßig klein, fehlt auch oft.

Die Lichtbrechung konnte nur angenähert bestimmt werden an einem von den Flächen (011) und (110) gebildeten, natürlichen Prisma zu 1,57 und 1,60; eine vollständige Bestimmung der Lichtbrechungsverhältnisse war bei der Kleinheit und Trübung der Kristalle nicht möglich.

Hafniumtetrafluorid:

Monoklin prismatisch, $a:b:c = 0,9667:1:0,7738$; $\beta = 94^\circ 26'$.

Beobachtete Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{011\}$, $\omega\{\bar{2}11\}$, $\zeta\{\bar{1}21\}$.

Unter den vorhandenen Kristallen fanden sich eine Anzahl sehr kleiner, die denen von ZrF_4 sehr ähnlich sind. Die Form a wurde hier selten beobachtet, dagegen häufig die Form c . Neben ω ist fast stets auch noch die Form ζ vorhanden. In dem einen der vorliegenden Präparate zeigte die Mehrzahl der Kristalle eine eigentümliche Verlängerung nach der Zone $[\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$. Dabei entstehen Prismen, gebildet von den Flächen (110), ($\bar{1}21$) und ($\bar{2}11$), mit ihren zugehörigen Parallelflächen; an den Enden treten hierbei (011) und (01 $\bar{1}$) auf.

¹⁾ G. E. R. SCHULZE, Z. Kristallogr. **89** (1934), 477.

²⁾ A. HOFFMANN, Naturwiss. **21** (1933), 676.

Vielfach sind die Enden abgerundet und tragen Spuren von anderen Formen.

Die Ebene der optischen Achsen konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden; die Lichtbrechung konnte angenähert bestimmt werden an einem natürlichen Prisma von (011) und (001) zu 1,54 und 1,58.

Winkeltabelle

	ZrF_4		HfF_4 beobachtet
	beobachtet	berechnet	
(110) : (100)	43° 42'	—	43° 46'
(011) : (011)	75° 18'	—	75° 18'
(110) : (011)	62° 10'	—	62° 11'
(110) : (011)	67° 50'	67° 50'	67° 49'
(110) : (001)	—	86° 45'	86° 43'
(011) : (100)	86° 30'	86° 26'	86° 25'
(211) : (100)	39° 23'	39° 21'	39° 24'
(211) : (211)	45° 45'	45° 40'	—
(211) : (110)	34° 10'	34° 11'	34° 08'
(211) : (110)	—	73° 05'	73° 12'
(211) : (011)	54° 12'	54° 07'	54° 08'
(121) : (100)	—	68° 21'	etwa 68°
(121) : (110)	—	36° 16'	36° 22'
(121) : (110)	—	74° 10'	74° 08'
(121) : (011)	—	31° 30'	31° 26'
(121) : (211)	—	32° 44'	32° 44'

Die Winkeltabelle zeigt den hohen Grad der morphologischen Isomorphie der beiden Substanzen, die wahrscheinlich auch Mischkristalle in jedem Verhältnis bilden würden. Wegen der nahen Übereinstimmung der Fundamentalwinkel können die gemessenen Winkel des HfF_4 sehr wohl mit den berechneten des ZrF_4 verglichen werden, weshalb auf eine eigene Berechnung der HfF_4 -Werte verzichtet wurde.

Anschließend an die obigen von Prof. STEINMETZ ermittelten Werte seien die soeben von G. E. R. SCHULZE¹⁾ veröffentlichten folgenden Angaben angeführt:

$$ZrF_4: a:b:c = 0,9585:1:0,7732; \beta = 94^\circ 30'.$$

$$HfF_4: a:b:c = 0,9623:1:0,7744; \beta = 94^\circ 29'.$$

Trennung der Tetrafluoride des Zirkons und Hafniums durch Sublimation

Die Leichtigkeit, mit der aus Zirkon Tetrafluorid hergestellt werden kann, sowie die große Stabilität dieser Verbindungen legen den Gedanken nahe, eine Trennung des Hafniums vom Zirkon durch fraktionierte Sublimation ihrer Fluoridgemische zu versuchen. Zu diesem Zwecke führten wir eine Reihe von Sublimationsversuchen

¹⁾ G. E. R. SCHULZE, I. c.

aus, wobei als Ausgangsmaterial ein etwa 10% Hf enthaltendes Fluoridgemisch diente. Die Sublimationstemperatur betrug beim Arbeiten in Stickstoffatmosphäre 800—850°; im Vakuum erfolgte bereits eine lebhafte Sublimation bei 530°. Die Analyse der erhaltenen Fraktionen erfolgte auf röntgenspektroskopischem Wege. Die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Nicht sublimierter Rückstand in % des Ausgangsmaterials	Anreicherung des Hafniums im Rückstand in %	Nicht sublimierter Rückstand in % des Ausgangsmaterials	Anreicherung des Hafniums im Rückstand in %
27,5	2,3	29	5,0
50	6,4	1,4	17,7
60	3,6		

Man sieht aus den Zahlen der Tabelle, daß eine ganz ausgeprägte Anreicherung des Hafniums im Rückstand des Sublimats stattfindet, woraus auf einen recht verschiedenen Sublimationsdruck der zwei Fluoride geschlossen werden kann. Eine vollständige Trennung der zwei Elemente ist jedoch auch bei wiederholter Sublimation kaum zu erreichen, da, nachdem in den Oberflächenschichten durch den Sublimationsvorgang eine Anreicherung des Hafniums stattgefunden hat, das HfF_4 in erhöhtem, d. h. unerwünschtem Maße in das Sublimat übergeht. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß durch eine fraktionierte Destillation der Fluoride eine Reindarstellung des HfF_4 erreicht werden könnte. Die Ausführung scheitert daran, daß die genannten Fluoride nur unter außerordentlich hohem Druck zum Schmelzen gebracht werden können¹⁾. Wir haben versucht, das ZrF_4 dadurch in flüssigen Aggregatzustand überzuführen, daß wir es in geschmolzenem K_2ZrF_6 gelöst haben. Die letztere Verbindung nimmt größere Mengen von ZrF_4 auf und gibt beim Erhitzen auf etwa 600° ZrF_4 mit Leichtigkeit ab. Wir fanden, daß bei der Destillation einer Schmelze, die aus einem Teil ZrF_4 (10% HfF_4 enthaltend) und vier Teilen K_2ZrF_6 (1,2% HfF_4 enthaltend) besteht, ein nur wenig Hafniumfluorid (0,7% Hf) enthaltendes Zirkonfluorid abdestilliert. Hier ist demnach ein Weg zur Reindarstellung des Hafniums gegeben. Ungünstig ist allerdings, daß das Hafniumfluorid nicht zuerst wegdestilliert, sondern sich im Rückstande anreichert. Bei den Sublimationsversuchen zeigte sich, daß das in der Schmelze gelöste HfF_4

¹⁾ Zu diesem Ergebnis führt eine Extrapolation der von W. FISCHER gewonnenen Resultate über den Siedepunkt der vierwertigen Halogenide, wie uns das Herr Prof. W. FISCHER freundlicherweise mitgeteilt hat.

in chemische Wechselwirkung mit dem K_2ZrF_6 tritt, denn in der mit HF aus der erstarrten Schmelze des Doppelfluorids extrahierten Lösung fanden wir ebensoviel Hafnium wie in dem unlöslichen Rückstand, der aus $ZrF_4 + HfF_4$ bestand. Diese Feststellung legt die Folgerung nahe, daß, wenn man in einer K_2ZrF_6 -Schmelze ZrF_4 löst, ein kinetischer Austausch zwischen dem letzteren und dem Anion des Doppelsalzes eintritt.

Die Sublimation des Zirkon- bzw. Hafniumfluorids kann dazu benutzt werden, diese Elemente von einer Reihe von Verunreinigungen auf einfache und bequeme Weise zu befreien. Nach Zusatz von 1% Eisen genügte z. B. eine einmalige Sublimation des ZrF_4 , um eine eisenfreie Substanz zu erhalten.

Leitfähigkeit des ZrF_4

Der Widerstand der Pastillen wurde mit einem von Siemens & Halske gelieferten Leitfähigkeitsmesser bestimmt, der aus einem Röhrensummer, Stromreiniger, Symmetriezusatz, Brückenschaltung und Meßbrückenverstärker besteht. Das Ergebnis einer Messungsreihe ist aus Fig. 1 ersichtlich. Die Kurve, welche den log der Leitfähigkeit als Funktion von $1/T$ darstellt, setzt sich aus zwei Ästen zusammen, wie das in ähnlichen Fällen nicht selten beobachtet wird. Die Elektrizitätsleitung im ZrF_4 bewirken höchstwahrscheinlich die Fluorionen praktisch allein

und nicht die vierwertigen und entsprechend schwer ablösbaren Zirkoniumen. Nun sind die Fluorionen des ZrF_4 nicht gleichstark gebunden, und es wäre denkbar, daß unterhalb 398° die eine Art der Fluorionen, oberhalb dieser Temperatur die andere Art, die Leitung im wesentlichen übernimmt. Doch erfordert die Deutung solcher Leitfähigkeitskurven große Vorsicht, da die Gegenwart von ganz geringen Verunreinigungen die Leitfähigkeit, insbesonders im

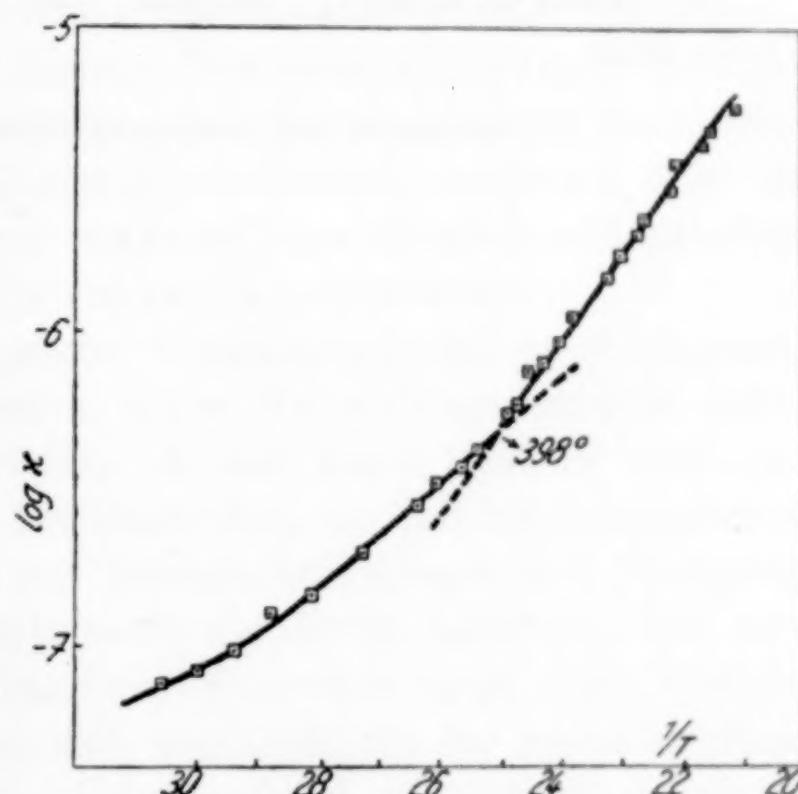


Fig. 1. Leitfähigkeit des festen ZrF_4

Gebiete großen Widerstands, empfindlich zu beeinflussen vermag. Eine erneute Sublimation des verwendeten Präparats führte allerdings zu denselben Werten, die nach einmaliger Sublimation gewonnen worden sind. Die Möglichkeit der Existenz von zwei polymorphen Modifikationen des ZrF_4 muß ferner auch ins Auge gefaßt werden.

Zusammenfassung

Die Tetrafluoride des Zirkoniums und Hafniums wurden aus den entsprechenden Ammoniumhexafluoriden auf trockenem Wege dargestellt und ihre Eigenschaften untersucht.

Eine partielle Trennung des Hafniums vom Zirkonium läßt sich durch Sublimation der Fluoride erreichen, wie auch durch Destillation der in geschmolzenem K_2ZrF_6 gelösten Tetrafluoride. Die Sublimation des ZrF_4 bzw. HfF_4 bietet einen bequemen Weg, Zirkonium und Hafnium von Eisen und anderen Verunreinigungen zu trennen.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1934.

Zur Frage des Umwandlungsproduktes des Kaliums

Von G. von HEVESY und W. DULLENKOPF

Kalium sendet β -Strahlen aus. Daß diese dem Kern entstammen, ist nicht erwiesen, doch liegt die Annahme nahe, daß die ausgesandten β -Teilchen mindestens zum Teil ihren Ursprung im Atomkern haben. Die Abgabe einer negativen Ladung seitens des letzteren sollte dann, wie das wiederholt diskutiert wurde¹⁾, zur Bildung eines Calciumisotops führen. Aus der Zahl der in der Zeiteinheit von 1 g Kalium ausgesandten β -Teilchen läßt sich die Calciummenge berechnen, die sich seit dem Erstarren der Erdkruste bilden konnte; sie berechnet sich zu etwa 10^{-4} g per Gramm Kalium. Es konnte sich demnach auch in den ältesten Gesteinen nur ein ganz geringer Bruchteil des Kaliums umwandeln. Auf der Suche nach einem Umwandlungsprodukt ist es demnach erforderlich, möglichst alte, an Kalium reiche und an Calcium möglichst arme Gesteine aufzuarbeiten und das in diesen enthaltene Calcium zu extrahieren.

Eine massenspektroskopische Untersuchung des so gewonnenen Calciums oder die Bestimmung seines Verbindungsgewichtes sollte dann Aufschluß darüber erteilen, ob sich dieses Calcium vom „gewöhnlichen“ unterscheidet. Die Ermittlung des Verbindungsgewichtes des Calciums bildet, wenn nur beschränkte Mengen zur Verfügung stehen, sehr große Schwierigkeiten²⁾, die davon herrühren, daß man das Material vom stets vorhandenen Strontium nicht völlig reinigen kann. Deshalb wendet man sich zweckmäßiger der massenspektroskopischen Untersuchung zu. Diese verlangt nur geringe Substanzmengen und ermöglicht ferner eine Aussage über die Konzentration jedes vorhandenen Isotops.

Als Ausgangsmaterial unserer Untersuchung, die die Gewinnung des Calciums aus alten, den obigen Bedingungen entsprechenden Gesteinen bezweckte, verwendeten wir Biotit aus Bamle in Norwegen. Auf dieses vorzügliche Material hat uns freundlicherweise Herr

¹⁾ Vgl. St. MEYER u. E. SCHWEIDLER, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 534; G. GAMOW, Nature 133 (1934), 744.

²⁾ Persönliche Mitteilung des Herrn Prof. O. HÖNIGSCHMID, München.

Prof. V. M. GOLDSCHMIDT aufmerksam gemacht, und uns davon auch große Mengen geschenkt. Das Material hat nicht nur den Vorteil eines hohen Kaliumgehaltes ($6,5\%$), sowie eines sehr geringen Calciumgehaltes ($< 0,5\%$), sondern auch den einer besonders leichten Bearbeitbarkeit. Infolge seines hohen Eisengehaltes kann es ohne Behandlung mit Flußsäure oder Schmelzmitteln zur Lösung gebracht werden. Will man verhindern, daß bei der Gewinnung des Biotits fremdes Calcium in das Präparat gelangt, so ist es von Bedeutung, einen möglichst einfachen Weg einzuschlagen bzw. einen möglichst leicht aufschließbaren Biotit zu bearbeiten, da die meisten Chemikalien, die ja in großen Mengen zur Verwendung gelangen müßten, Spuren von Calcium als Verunreinigungen enthalten.

Die Verarbeitung des Biotits

Der Biotit lag in groben Handstücken vor. Diese wurden nach erfolgter Reinigung mit Hilfe einer scharfen Stahlklinge in dünne Glimmerblätter gespalten, die dann leicht auf etwa Erbsengröße zerbrochen werden konnten. Vor dem Aufschluß wurde das so zerkleinerte Mineral mit destilliertem Wasser, aus Quarzglas destillierter 20% iger Salzsäure und schließlich mit redestilliertem Wasser auf das sorgfältigste gewaschen. Der Aufschluß des schwarzen Biotits erfolgte durch langdauerndes Digerieren mit 20% iger destillierter Salzsäure in einem Quarzkolben mit einem ebenfalls aus Quarz bestehenden Rückflußkühler. Die Salzsäure mit dem inzwischen Gelösten wurde mehrmals abdekantiert und durch neue ersetzt. Nach 8—14 Tagen war der Aufschluß beendet. Die Lösung wurde von den reinweiß gewordenen Glimmerblättchen, der unlöslichen Kieselsäure, abgenutscht, und das Filtrat in Quarzschenkeln bis zur Trockne eingedampft. Die in einem Achatmörser fein gepulverte Substanz wurde trocken zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt.

Da die Anreicherung der sehr geringen Calciummengen auf dem üblichen Wege durch Ausfällen der Schwermetallsulfide an der großen Adsorptionsfähigkeit der voluminösen Niederschläge scheitern müßte, wurde Eisen und Aluminium durch Chlorierung entfernt.

In einem etwa 1,40 m langen Quarzrohr von 30 mm Innen-durchmesser, das durch einen elektrischen Widerstands-Röhrenofen auf Rotglut erhitzt war, befand sich in mehreren Quarzscheiben die Substanz. Über sie wurde aus einer Stahlbombe sorgfältig gereinigtes Chlor in lebhaftem Strom geleitet. Eine einfache Anordnung (T-Rohr mit Saugflasche) erlaubte es, einerseits die Scheiben

mit fertig chlorierter Substanz ohne Abkühlung des Quarzrohres zu entnehmen und das Schiffchen mit neuer Substanz einzuführen. Es ist bei diesem kontinuierlichen Betrieb lediglich darauf zu achten, daß nach einiger Zeit (8—14 Tagen) das Quarzrohr sorgfältig gereinigt wird, da die mit der Zeit fest anwachsenden und durch Auskratzen nicht mehr vollständig zu entfernenden Krusten einen anderen Ausdehnungskoeffizienten haben als der Quarz und deshalb bei Temperaturschwankungen das Springen des Rohres bewirken.

Aus der Analyse des Biotits (Hauptbestandteile: SiO_2 34,3%, Fe_2O_3 30,6%, Al_2O_3 18,1%, MgO 6,8%, K_2O 7,8%, Na_2O 1,0%) und der Menge des aus einem Aufschluß gewonnenen Chlorierrückstandes ergab sich, daß praktisch alles Eisen, Aluminium und die Kieselsäure entfernt waren. Die Calciummenge war also auf etwa das Fünffache angereichert. Um aus der Lösung des Chlorierrückstandes die immer noch geringen Mengen (0,2%) Calcium möglichst quantitativ zu gewinnen, zeigte sich die gemeinsame Ausfällung mit Bleioxalat günstig. Nach Überführung in das Nitrat konnte durch Elektrolyse das Blei leicht wieder entfernt werden.

Es zeigte sich später, daß auf den Bleizusatz verzichtet werden konnte; wir haben deshalb die das Calcium enthaltende Lösung ohne Bleizusatz wiederholt als Oxalat gefällt, in das Chlorid übergeführt und in dieser Form Herrn ASTON zugesandt. Die in dem Calciumoxalat in kleinen Mengen vorhandenen sonstigen mitgefällten Erdalkalien störten bei den massenspektroskopischen Untersuchungen nicht.

Das Ergebnis der massenspektroskopischen Untersuchung

Herr ASTON hat die von uns aus Biotit gewonnene Calciumchloridprobe massenspektroskopisch untersucht und dabei folgendes festgestellt¹⁾: Eine dem Isotop von der Masse 41 zukommende Linie ist nicht zu beobachten, obwohl die Empfindlichkeit des Nachweises eine so große ist, daß dieses Isotop in der Konzentration von 1 in 5000 noch hätte nachgewiesen werden können. Das Isotop 42 ist im gewöhnlichen Calcium mit 0,8% vertreten, und unsere Calciumprobe zeigte dasselbe Verhalten. Nun sollten in der letzteren außer den 0,8% mindestens weitere 0,8% Ca_{42} vorhanden sein (berechnet aus dem Calciumgehalt des Biotits und der Umwandlungsgeschwindigkeit des Kaliums), falls die Umwandlung des Kaliums zu einem stabilen Ca_{42} führen sollte. In unserem aus dem Biotit extrahierten

¹⁾ F. W. ASTON, Nature 133 (1934), 869.

Calcium hätte im letzteren Falle also die Linie 42 mit viel größerer Intensität auftreten müssen als im gewöhnlichen Calcium.

Aus den radioaktiven Messungen einerseits, die einer von uns mit W. SEITH und M. PAHL¹⁾ ausgeführt hat und aus den Atomgewichtsbestimmungen andererseits, die O. HOENIGSCHMID und R. SACHTELBEN an Kaliumproben ausgeführt haben, in denen das schwerere Kaliumisotop künstlich angereichert war, folgt, daß das aktive Kaliumisotop entweder das Atomgewicht 41 oder 42 hat, und daß somit, falls aus dem Kalium bei der Umwandlung ein stabiles Calcium entstehen sollte, dieses entweder das Atomgewicht 41 oder 42 aufzuweisen hätte. Auch BAXTER²⁾ hat das Atomgewicht unseres „schweren“ Kaliums ermittelt. Aus seinen Werten folgt für das Atomgewicht des aktiven Kaliums der Wert 40. Dies würde bei der Umwandlung zu einem Ca₄₀ führen. Da das Isotop 40 im Calcium sehr stark vertreten ist, ließ sich allerdings auch im Falle, daß ein stabiles Ca₄₀ aus dem Kalium entstehen sollte, ein Unterschied zwischen dem Massenspektrum unserer und der „gewöhnlichen“ Calciumprobe nicht erwarten.

Wir haben gemeinsam mit Herrn Dr. M. PAHL versucht, das eventuelle Vorhandensein eines kurzlebigen Calciumisotops im Kalium nachzuweisen. Zu diesem Zwecke haben wir zu einer Lösung, die 20 g Kaliumchlorid und 0,1 g Calciumchlorid enthielt, Oxalsäure hinzugesetzt, den Niederschlag sehr rasch abgenutscht und unter den GEIGER'schen Spitzenzähler geschoben. Die Messung konnte bereits 30 Sekunden von Beginn der Ausfällung an gerechnet in Angriff genommen werden, doch ergab sie ein gänzlich negatives Resultat. Aus der Lösung von Rubidiumchlorid wurde Strontiumoxalat gleichfalls mit negativem Ergebnis gefällt, denn die Möglichkeit lag vor, daß im Falle des Rubidiums, das gleichfalls β -Strahlen aussendet, der Nachweis der Entstehung eines kurzlebigen Umwandlungsproduktes gelingen würde. Ein Umwandlungsprodukt, dessen Halbwertzeit weniger als einige Sekunden beträgt, wäre uns verborgen geblieben und es ist möglich, daß die Umwandlung des Kaliums in Calcium zu einem solchen sehr rasch zerfallenden Produkt führt. Die Untersuchung des β -Strahlenspektrums des Kaliums gibt gewisse Anhaltspunkte dafür, daß ein Kaliumkern zwei β -Teilchen aussendet, ein energiearmes und ein energiereiches, und es wäre denkbar, daß der

¹⁾ G. v. HEVESY, W. SEITH u. M. PAHL, Z. phys. Chem., Bodenstein-Festb. S. 309, 1931; vgl. auch M. BILTZ u. H. ZIEGERT, Phys. Ztschr. 29 (1928), 197.

²⁾ G. P. BAXTER u. CH. M. ALTER, Journ. Amer. chem. Soc. 55 (1933), 3270.

erste Vorgang zu der Bildung eines Calciumisotops führt, das sehr kurzlebig ist und das durch Aussendung eines zweiten β -Teilchens zu einem Scandiumisotop wird. Geochemische Erfahrungen, gekoppelt mit ASTON's Ergebnissen über das Massenspektrum des Scandiums sprechen jedoch gegen die Umwandlung des Kaliums in ein stabiles Scandiumisotop. Nach den Untersuchungen von V. M. GOLDSCHMIDT und CL. PETERS¹⁾ enthalten die Gesteine der Erdoberfläche durchschnittlich $3 \cdot 10^{-6}$ g Sc, die Menge an hypothetischem Scandiumisotop (z. B. Sc₄₂), die sich aus dem Kalium hätte bilden sollen, seit die Erdkruste erstarrt ist, wäre gleichfalls etwa $3 \cdot 10^{-6}$ g. Zu der letzteren Zahl kommt man durch Multiplikation der Kaliummenge pro Gramm Erdkrustenmaterial (0,024) mit dem seit dem Erstarren der Erdkruste zerfallenen Bruchteil des Kaliums. Nun findet ASTON im Massenspektrum des Scandiums kein anderes Isotop als Sc₄₅. Es muß ferner berücksichtigt werden, daß während des sehr beträchtlichen Zeitraums, in welchem die die Erde auftauenden Elemente in flüssig-gasförmigem Zustande vorlagen²⁾, gleichfalls ein Zerfall des Kaliums erfolgte, so daß die Bildung eines stabilen Scandiums aus Kalium sich im Massenspektrum des Scandiums bemerkbar machen müßte. Außer dem Isotop 45 sollte ein leichteres Isotop in beträchtlichen Mengen vorhanden sein.

Das negative Ergebnis, das ASTON bei der Untersuchung des aus dem Biotit extrahierten Calciums erhalten hat, könnte auch durch die Annahme erklärt werden, daß der β -Strahlung des Kaliums die Aussendung einer bisher nicht entdeckten α -Strahlung vorangeht. Es würde das Kalium dann zunächst ein Chlorisotop geben und dieses Chlorisotop würde sich durch Aussendung eines β -Teilchens in ein Argonisotop umwandeln. Doch führten ausführliche Versuche, die den Nachweis einer α -Strahlung sowohl bei Kalium wie Rubidium bezweckten, zu einem negativen Resultat³⁾.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT u. CL. PETERS, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen III, **14** (1931), 257. Vgl. auch G. EBERHARDT, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1908**, 851; **1910**, 404.

²⁾ Vgl. z. B. G. v. HEVESY, Chemical analysis by x-rays and its Applications, New York 1932, S. 305.

³⁾ G. v. HEVESY, M. PAHL u. R. HOSEMAN, Nature **134** (1934), 377. Die Möglichkeit, daß α -Strahlen emittiert werden, deren Reichweite in Luft 1 mm unterschreitet, konnte nicht ausgeschlossen werden; die nach der GAMOWSCHEN Theorie berechneten Reichweiten liegen wesentlich oberhalb der genannten Reichweite.

Endlich muß noch eine weitere Erklärungsmöglichkeit erwogen werden, wonach die beobachtete β -Strahlung des Kaliums nicht im Kern entsteht, sondern von γ -Strahlen, die den Kern verlassen, in der Atomhülle ausgelöst wird. Wie KOHLHÖRSTER¹⁾ gezeigt hat, sendet das Kalium harte γ -Strahlen aus, deren Intensität allerdings nur etwa 1% der gesamten β - und γ -Strahlung ausmacht; die Annahme, daß die β -Strahlung aus der Atomhülle herrührt, wäre demnach gleichbedeutend mit der einer Übertragung von etwa 99% der γ -Strahlenenergie in β -Strahlenenergie. Eine so weitgehende Übertragung wurde in keinem Falle beobachtet. Der Gedanke, daß eine γ -Strahlung nicht als Begleiterscheinung eines Atomzerfalles, sondern von diesem unabhängig auftreten soll, erscheint ferner recht fremdartig, doch läßt sich diese Erklärungsmöglichkeit nicht mit Sicherheit ausschließen.

Zusammenfassung

Die Gewinnung der sehr geringen in einem Biotit enthaltenen Calciummengen wird beschrieben. Die massenspektroskopische Untersuchung der gewonnenen Probe durch F. W. ASTON läßt keinen Unterschied zwischen dem „gewöhnlichen“ und dem aus dem Biotit erhaltenen Calcium erkennen.

Die Erklärungsmöglichkeiten dieser Ergebnisse werden diskutiert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung dieser Untersuchung verbindlichst gedankt.

¹⁾ W. KOHLHÖRSTER, Naturwiss. 16 (1928), 28.

Freiburg i. Br., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. September 1934.

Kinetik der Oxydation von Salpetrigsäure durch Chlor- und Bromsäure

Von WESLEY G. LOWE und D. J. BROWN¹⁾

Es scheint, daß bei der Einwirkung von Halogensäuren auf Arsenigsäure und Schwefligsäure in jedem Falle freies Halogen mitwirkt. KURTENACKER²⁾ zeigte dagegen bei der Einwirkung von Chlor- und Jodsäure auf Salpetrigsäure, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen des Nitrits, Chlorats oder Jodats sowie des Wasserstoffions abhängt, während freies Halogen nicht mitwirkt. Er nahm jedoch an, daß bei der Oxydation von Salpetrigsäure durch Bromsäure das während der Reaktion gebildete Bromion oxydiert wird und das entstehende freie Brom die Salpetrigsäure oxydiert. Auf diese Weise wird die Reaktion zwischen Bromat und Nitrit ein Analogon zu den Reaktionen zwischen Halogensäure und Arsenigsäure oder Schwefligsäure; sie unterscheidet sich jedoch von den Reaktionen zwischen Nitrit und Chlorat oder Jodat.

Wenn bei der Reaktion zwischen Chlorat und Nitrit die entstehenden Chloridionen in dem Oxydations-Reduktionssystem keine Rolle spielen, sollte die Geschwindigkeit dieser Reaktion sich nicht wesentlich ändern, wenn dem Reaktionsgemisch Silbernitrat zugesetzt wird, das das Chloridion gleich nach seiner Bildung ausfällt. Wenn andererseits bei der Reaktion zwischen Bromat und Nitrit im Oxydations-Reduktionssystem das entstehende Bromidion mitwirkt, so sollte die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich geändert werden, wenn Silbernitrat zugesetzt wird, welches das Bromidion ausfällt. Der Konzentrationsbereich, innerhalb dessen dies Verfahren anwendbar wäre, wird aber eingeschränkt durch die Löslichkeiten von Silbernitrit und Silverbromat. Unter den angegebenen Gesichtspunkten wurden die fraglichen Reaktionen untersucht.

Bei sämtlichen Versuchen kam Wasser zur Verwendung, das über alkalischem Permanganat destilliert war; es wurden nur chemisch

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ A. KURTENACKER, Monatsh. 35 (1914), 407, 925; 36 (1915), 451; 41 (1920), 91.

reine Reagenzien verwendet. Zur Abtrennung und Wägung der Silberhalogenide wurden Goochtiegel verwendet. Büretten, Pipetten und Maßflaschen wurden bei 25° (Arbeitstemperatur) kalibriert.

Das gesamte Reaktionsvolumen bei allen Bestimmungen betrug 500 cm³. Es wurden 250 cm³ einer Lösung von Kaliumchlorat (oder -bromat) und Salpetersäure schnell zu 250 cm³ einer Kalumnitritlösung zugesetzt. Bei geringen Konzentrationen war die Mischungswärme zu vernachlässigen. Bei höheren Konzentrationen wurde die Erwärmung empirisch bestimmt und die Lösungen vor der Mischung entsprechend gekühlt. Die Flaschen mit dem Reaktionsgemisch standen in einem Bad, und unmittelbar vor dem Ende des gewünschten Zeitraumes wurde die Silbernitratlösung zugesetzt, worauf man die Flaschen schüttelte und einen Überschuß von Natriumbicarbonat unter sorgfältigem Schütteln zufügte. Dann erhitzte man die Lösung zum Kochen, ließ den Niederschlag im Dunkeln absitzen und filtrierte das Gemisch von Silberhalogenid und -carbonat durch einen Goochtiegel. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde das Silbercarbonat mit verdünnter Salpetersäure gelöst. Tiegel und Inhalt wurden bei 135° getrocknet und gewogen.

Wenn die Reaktionen in Gegenwart von Silbernitrat ablaufen sollten, so wurde dies der salpetersauren Kaliumchloratlösung vorher zugesetzt. Die Chlorat-Nitritreaktion wurde bei verschiedenen Konzentrationen von Salpetrigsäure und Kaliumchlorat durchgeführt, wie die folgenden Daten erkennen lassen. Der Einfluß der Ausfällung des Chlorid- oder Bromidions durch Silbernitrat ist aus den mit *b* bezeichneten Spalten für dieselbe Konzentration ersichtlich; es wurde auch die Wirkung eines Überschusses von Chlorid- und Bromidion untersucht, wie die Tabelle 3 zeigt. Die Geschwindigkeitskonstante *k* wurde berechnet nach der Formel:

$$k = 2,303/t \cdot (3a - 6) \cdot \log b \cdot (a - x)/a \cdot (b - 3x);$$

t = Zeit in Minuten;

a = ursprüngliche Konzentration des KClO_3 ;

b = ursprüngliche Konzentration des KNO_2 ;

(*a* - *x*) = Konzentration von KClO_3 zur Zeit *t*;

(*b* - 3*x*) = Konzentration des KNO_2 zur Zeit *t*.

Die Bromat-Nitritreaktion wurde mit verschiedenen KNO_2 -Konzentrationen durchgeführt und auch hier der Einfluß einer Ausfällung des Bromions durch Silber bestimmt. *k* wurde nach einer entsprechenden Formel wie oben berechnet:

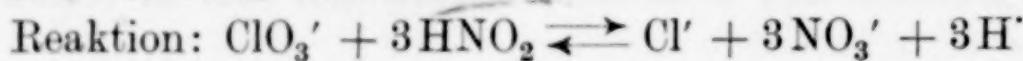


Tabelle 1

KNO_2 . . . 0,010 molar
 KClO_3 . . . 0,010 „
 AgNO_3 (b) . . 0,010 „

Dauer d. Reaktion in Minuten	<i>k</i>					
	(HNO_3) = 0,025 m	(b)	0,0500 m	(b)	0,1000 m	(b)
6	0,751	0,721	1,79	1,77	3,81	—
12	0,753	0,718	1,80	1,76	3,73	3,80
18	0,780	0,732	1,80	1,80	3,79	3,63
24	—	—	1,78	1,78	3,68	3,46
30	0,771	0,730	—	—	3,59	—
36	—	—	1,75	1,75	—	3,42
42	0,782	0,736	—	—	—	—

Tabelle 2

KClO_3 . . 0,1000 molar
 HNO_3 . . 0,1000 „
 AgNO_3 . . 0,1000 „

Dauer d. Reaktion in Minuten	<i>k</i>		
	(KNO_2) = 0,00928	0,01856	0,02784
6	4,05	3,36	3,07
12	3,80	3,36	3,09
18	3,63	3,33	3,14
24	3,46	3,30	—
30	3,42	3,18	3,25

Tabelle 3

KNO_2 . . 0,0100 molar
 KClO_3 . . 0,0100 „
 HNO_3 . . 0,0500 „

Dauer d. Reaktion in Minuten	<i>k</i>		
	(KCl) = 0,0500 m	(KBr) = 0,0250 m	
6	1,79	1,77	1,93
12	1,80	1,70	1,84
18	1,80	—	1,81
24	1,78	1,68	1,80
36	1,75	1,55	—

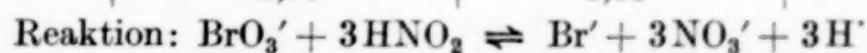


Tabelle 4

KBrO_3 . . 0,00500 molar
 HNO_3 . . 0,00500 „
 AgNO_3 (b) . 0,005 „

Dauer d. Reaktion in Minuten	<i>k</i>			
	(KNO_2) = 0,00500	(b)	0,00125	b
2	6,1	6,0	18,9	19,1
4	6,9	—	19,7	20,5
5	—	6,7	20,5	20,9
6	7,6	—		
7	—	7,4		
8	9,2	8,2		
10	10,0	9,1		

Aus diesen Zahlen erkennt man, daß die Chlorat-Nitritreaktion zwischen Chloration und Salpetrigsäure nach der zweiten Ordnung verläuft und daß die Geschwindigkeitskonstante k der H⁺-Konzentration direkt proportional ist. Bei einem Überschuß von Chlor- oder Bromion wird der Wert der Konstanten nicht wesentlich geändert, auch hat die Gegenwart von Silbernitrat keinen deutlichen Einfluß. Demnach scheint es, als ob die Konzentration des Halogenions für den Verlauf der Reaktion keine wesentliche Rolle spielt.

Es ergibt sich auch, daß k bei der Bromat-Nitritreaktion nur wenig verändert wird, wenn durch Gegenwart von Silbernitrat die Konzentration des Bromidions klein gehalten wird. Dies steht im Widerspruch mit der Annahme, daß Oxydation und Reduktion des Bromidions im Reaktionsmechanismus eine wesentliche Rolle spielen.

Der regelmäßige Anstieg des Wertes von k bei beiden Reaktionen ist am deutlichsten dort ausgesprochen, wo das Verhältnis der Konzentration von Kaliumnitrit zu Salpetersäure groß ist. Dies Verhältnis nähert sich der Null, wenn die Reaktion vollständig verlaufen ist, indem die H⁺-Konzentration in dem Maße stetig steigt, wie Salpetrigsäure zu der stark ionisierten Salpetersäure oxydiert wird. Demnach ist ein Teil der Änderung von k auf die Änderung der H⁺-Konzentration zurückzuführen. Wenn jenes Konzentrationsverhältnis gleich 1:4 ist, so hat die Bromat-Nitritreaktion ziemlich konstante Werte für k (berechnet für eine Reaktion zweiter Ordnung).

Bei diesen Konzentrationen scheint demnach eine Oxydation des Bromidions bei der Bromat-Nitritreaktion nicht stattzufinden, und diese Reaktion scheint nach demselben Typus zu verlaufen, wie die Chlorat-Nitritreaktion, d. h. nach der zweiten Ordnung zwischen Bromat und Salpetrigsäure und nach der ersten Ordnung für die Konzentration des H⁺-Ions.

Lincoln, The University of Nebraska, Department of Chemistry.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. September 1934.

Beitrag zur Entstehung der Reiboxydation

Von F. ROLL und W. PULEWKA

Mit 3 Figuren im Text

Bei Versuchen zur Feststellung des Abnutzungswiderstandes von metallischen Werkstoffen, wie Eisen, Kupfer, Nickel, wird unter bestimmten Bedingungen eine Oxydation der aufeinander arbeitenden Metalle beobachtet¹⁾.

Da diese Reiboxydation sowohl den Abnutzungsvorgang als auch die Entstehung des Dauerbruchs wesentlich beeinflussen soll²⁾, ist die Frage nach der Entstehung der Oxydationsprodukte chemisch und praktisch gleich interessant.

FINK und HOFFMANN erklären die Reiboxydation mit einer durch Kaltverformung und Aufrauhung entstandenen Vermehrung von Lockerstellen, die einer Zunahme der Reaktionsfähigkeit des betreffenden metallischen Werkstoffes gleich kommt. Zudem soll der Sauerstoff der Luft durch den Abnutzungsvorgang in das Metall eingepreßt und die bei diesem Vorgang anfallenden Körner mit einer mehr oder minder geschlossenen Schicht von Oxyden bzw. deren Gemischen umgeben werden.

Veranlassung für die nachfolgende Untersuchung ist die Feststellung von FINK und HOFFMANN, daß der Vorgang der Reiboxydation keine Funktion der Temperatur sein soll. Diese Beobachtung ist insofern befremdend, als bei der Reaktion $x \text{ Me} + y \text{ O} \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y$ erwartet wird, daß die Reaktionsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist. Auch die Untersuchungen über die Reaktionstemperatur besonders bei Eisen und dessen Legierungen, unter anderm die Anlauffarbenuntersuchungen von TAMMANN und Mitarbeitern³⁾, sowie die Arbeiten

¹⁾ M. FINK u. N. HOFFMANN, Organ. Fortschr. Eisenbahnwesen **84** (1929), 405; Arch. Eisenhüttenwesen **6** (1932/1933), 161/164; Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 100; Zeitschr. VDI., **77** (1933), 979.

²⁾ M. FINK u. N. HOFFMANN, Zeitschr. VDI, **77** (1933), 979; GOUGH u. SOPWITH, Engineering **1932**, 694; HAIGH u. JONES, Engineering **1928**, 299; F. ROLL, Referat-Vortrag VDI, Leipzig 1933.

³⁾ G. TAMMANN u. W. KÖSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. **123** (1922), 196; E. SCHRÖDER u. G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **128** (1923), 179; G. TAMMANN u. G. SIEBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 149.

von J. A. FRIEND¹⁾ sind dafür eine Bestätigung. Nach FRIEND reagiert das Eisen mit trockner Luft erst über 150°. Dichte und Intensität der Farbe sind hierbei eine exponentielle Funktion von Temperatur und Zeit. Auf den Einfluß der Oberfläche und ihres Zustandes ist in der Literatur genügend aufmerksam gemacht worden. Je homogener die Oberfläche²⁾, also je gleichmäßiger die Feldverteilung ist, desto geringer ist der Sauerstoffangriff, gleichgültig, ob mit oder ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit³⁾.

Den nachfolgenden Versuchen ist deswegen die Fragestellung zugrunde gelegt, ob bei dem durch den Vorgang der Abnutzung besonders gekennzeichneten Oxydationsprozeß $2\text{Fe} + 3\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ die Reaktionsgeschwindigkeit keine Temperaturfunktion ist.

Statt des Versuchs mit rollender Reibung von FINK und HOFFMANN wurde die einfachere Abnutzungsmaschine von v. HANFF-STENGEL gewählt.

Gegen eine senkrecht umlaufende Stahlscheibe werden die Versuchsstücke mit verschiedenen Gewichtsbelastungen gedrückt⁴⁾. Die gleitende Reibung der zwei Metalle wurde trocken, d. h. ohne Schmiermittel, vorgenommen. Die Entstehung der Reiboxydation, d. h. das Auftreten von Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 , wurde unter verschiedenen Anpreßdrücken (kg/cm^2) und Umlaufgeschwindigkeiten beobachtet. Schwierigkeiten machte die Temperaturmessung der reibenden Flächen. Die Festlegung der Temperatur mit Thermoelementen in der Versuchsstücke gab nicht die wahre Temperatur, diese steigt vielmehr kurz vor der Reibfläche zu erheblichen Werten an. Fig. 1 zeigt ein Schema, wie die Temperatur von der Reibfläche nach dem Kern der Versuchsstücke abklingt⁵⁾.

Die Versuchsergebnisse mit unterschiedlichen Anpreßdrücken und Umlaufgeschwindigkeiten sind in Fig. 2 festgehalten. Im Koordinatenkreuz Anpreßdruck/Umlaufgeschwindigkeit, das entsprechend

¹⁾ J. A. N. FRIEND, Iron Steel Inst. **80** (1909), 172.

²⁾ U. a. H. MARK, Korr.-Ber. über die 1. Korrosionstagung (1932) VDI-Verlag, S. 1.

³⁾ GMELIN's Handbuch der anorg. Chem. System 59 Fe, Teil A, Lieferung 3 (1930), 362. Vgl. auch G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. phys. Chem. **1** (1928), 385, sowie G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919), 175.

⁴⁾ Die Stahlscheibe hat eine Breite von 30 mm und etwa 110 mm Durchmesser. Die Brinellhärte betrug: BE. 3000/10/30: 220 BE. Das Versuchsmaterial hatte Brinellhärten von 120—600 BE. 3000/10/30. Zeitdauer des Abnutzungsversuchs betrug 1—3 Stunden.

⁵⁾ Auch Versuche mit der Bestimmung von Schmelzpunkten von in Körner spitzen sitzenden Metallen ergeben kein richtiges Bild.

der entstehenden Reibungswärme von Isothermen durchzogen wird — sofern sich ein Temperaturgleichgewicht einstellen kann¹⁾ — liegen 3 Felder verschiedener Oxydationsstufen.

Innerhalb des Feldes *R* wird bei bestimmtem Anpreßdruck und Umlaufgeschwindigkeit, die Scheibenoberfläche und die Versuchsstube mit einem rotbraunen Oxydüberzug, der teilweise sehr dicht auf der Unterlage saß, bedeckt.

Die Dichte und Intensität des Fe_2O_3 -Überzugs²⁾ nimmt, wie zu erwarten war, nach der Seite geringerer Anpreßdrucke und Umlaufgeschwindigkeiten ab und geht in ein Feld *Ba* über, das sich dadurch auszeichnet, daß die beiden aufeinanderreibenden Flächen blank bleiben. Es ist möglich, daß die Grenze dieses Feldes veränderlich ist,

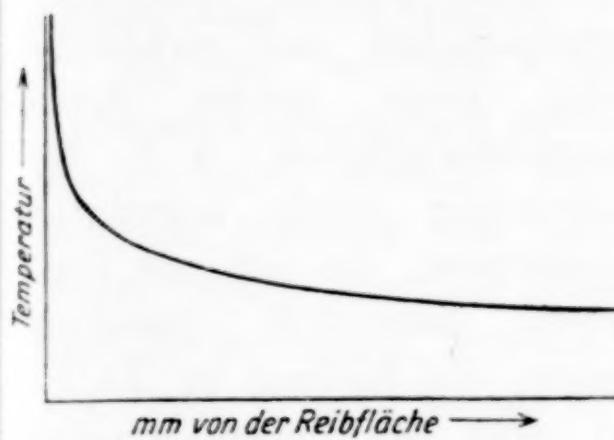
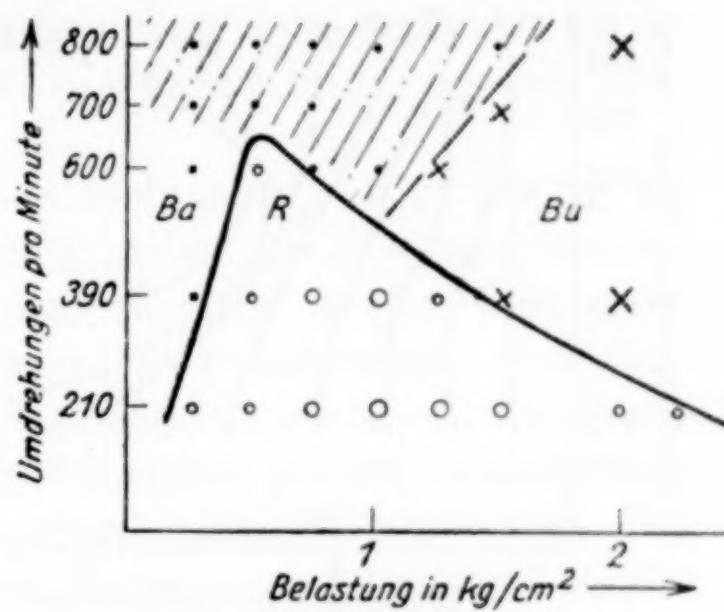


Fig. 1
Schema des Temperaturverlaufes
bis kurz vor die Reibfläche



● blank ○ rotbraun × blau
Fig. 2. Felder der Reiboxydation

wenn der Reibungsvorgang längere Zeit als 3 Stunden in Anspruch nimmt. Die Verengung des Feldes *R* nach höheren Umlaufgeschwindigkeiten hin ist im Hinblick auf die bei steigender Umdrehungszahl entstehende stärkere Wärmeabfuhr durch den Windstrom der Scheibe erklärlich.

Das ideale Isothermenfeld ist demnach erheblich gestört und bringt dort geringere Temperaturen als erwartet werden (vgl. Fig. 3). Innerhalb des Feldes *R* ist die Dichte des rotbraunen Oxydationsüberzuges verschieden. So steigt diese längs zunehmenden Anpreßdruckes bis zu einem Maximum an (gekennzeichnet durch die Größe des Kreises) und fällt dann wieder ab.

¹⁾ Verluste treten besonders durch die Luftströmung, Ableitung und Abstrahlung auf.

²⁾ Die zur Festlegung der Gitterverhältnisse der Oxydationsprodukte notwendigen DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen sind liebenswürdigerweise von der Firma C. H. F. Müller A.-G., Hamburg durchgeführt worden und belegen eindeutig die Felder.

Das Wachsen des Überzuges ist aus der Zunahme der Temperatur erklärlich, die Abnahme dagegen wird erst weiter unten besprochen. Die Sauerstoffbindung längs gleichen Anpreßdruckes steigt demnach von Null zu einem Maximum an, um wieder etwas abzuklingen und erneut anzusteigen.

Die Abgrenzung des Feldes *R* gegen das Feld *Bu* wird bestimmt durch die Bildung von Fe_3O_4 . Im Feld *Bu* sind die Reibflächen blau angelaufen.

Nun ist bekannt, daß die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen eine exponentielle Funktion der Temperatur ist, während die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Temperatur meist in linearer

Abhängigkeit steht.

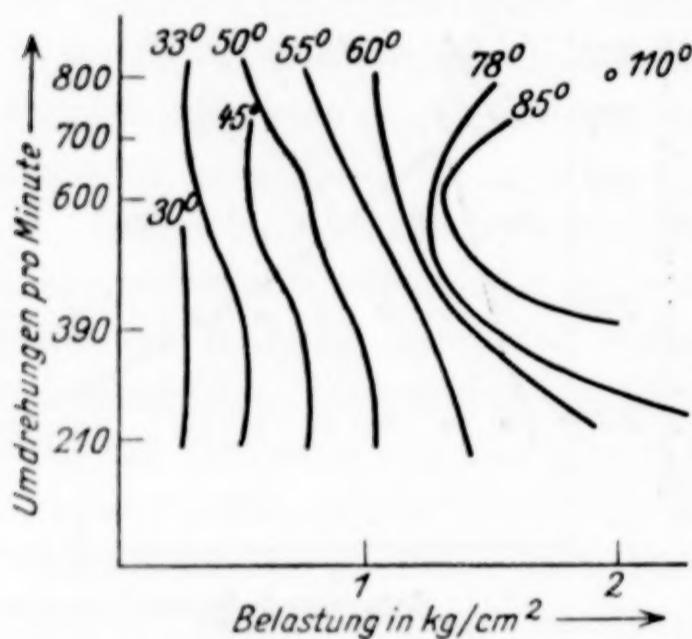


Fig. 3. Temperaturverlauf an der Meßstelle, 5 mm von der Reibungsfläche

Im Zustandsfeld *R* ist deswegen bei geringer Diffusionsgeschwindigkeit und verhältnismäßig schon großer Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. bei zahlenmäßig wenig angeregten Eisenatomen, die sich mit ionisiertem Sauerstoff umsetzen können, die Bildung zu Fe_2O_3 , und zwar an Stellen erhöhter Aktivität, bevorzugt. Bei steigenden Reibungstemperaturen im Sinne erhöhten Anpreßdruckes

und entsprechender Umlaufgeschwindigkeit, wird aber auch die Beweglichkeit der Eisenatome erhöht, d. h. sie können auch dem Sauerstoff entgegenkommen und schon gebildete Oxydschichten¹⁾ durchbrechen. Somit muß beim Übergang vom Feld *R* nach Feld *Bu* die Gleichung $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}$ rückläufig werden (OSTWALD'sche Stufenregel).

Einen weiteren Beweis der Temperaturabhängigkeit bringt nachfolgender Versuch.

Die Versuchsprobe wurde so angebohrt, daß sie von innen mit Wasser gekühlt werden konnte. Die Bodenstärke der Versuchsprobe betrug etwa 4 mm. Als Versuchs-Umlaufgeschwindigkeit wurde 390 m/Min. und als Anpreßdruck 1 kg/cm² gewählt. Während unter diesen Verhältnissen ohne Wasserkühlung die stärkste Fe_2O_3 -Bildung beobachtet werden konnte, ist bei Durchleitung von Wasser selbst

¹⁾ PEFIL, Iron Steel Inst. 1929, 2. und 3. Mai (nach Stahl u. Eisen 1929, 1238).

nach $2\frac{1}{2}$ Stunden nicht die geringste Bildung von Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 aufgetreten. Die Reaktionstemperatur wurde bei dieser Wasserkühlung nicht überschritten. Der Gegenversuch ohne Wasserkühlung dagegen brachte schon innerhalb einer halben Stunde stark rotbraunen Beschlag. Der von FINK und HOFFMANN angeregte Abnutzungsversuch unter flüssiger Luft brachte demgegenüber keine Abhängigkeit von der Temperatur bei der Bildung von Produkten der Reiboxydation. Es ist aber zu beachten, daß die Versuchsverhältnisse so wesentlich geändert wurden, daß keine Vergleiche zwischen der Bildung der Oxydationsprodukte unter gasförmiger Luft bzw. flüssiger Luft möglich sind. Nicht allein die Konzentrationsverhältnisse haben sich geändert, auch die Anregungsbedingungen sind andere geworden. Somit kann der Versuch unter flüssiger Luft nicht als Beweis für die Unabhängigkeit der Reaktion $x \text{ Fe} + y \text{ O} \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}_y$ von der Temperatur angesehen werden.

Bei den Versuchen wurde noch beobachtet, daß in den bei der Abnutzung gelegentlich entstehenden Riefen die Reiboxydation besonders stark einsetzte. Dies spricht einerseits für die Ansicht der erhöhten Aktivität von Lockerstellen, aber andererseits sind diese Riefen Stellen erheblich größerer Reibungstemperatur als die Fläche ohne Riefenbildung. Von diesen Riefen wächst mit der Versuchsdauer das Fe_2O_3 usw. in die die Riefen umgebenden Flächen hinein. Das in den Riefen gebildete Oxyd muß deswegen eine Keimwirkung für nicht so stark aktive Stellen ausüben.

Zu bemerken ist noch, daß der Unterschied in der Brinellhärte den Temperatureffekt und damit auch die Entstehung der Produkte der Reiboxydation beeinflußt. So ergibt eine geringe Brinellhärte beider Proben (etwa 120 B.-E.) nur eine geringe Reiboxydation (vornehmlich Fe_2O_3). Große Härte (500 B.-E.) beider Verschleißteile dagegen fördert die Fe_3O_4 -Bildung. Unterschiedliche Härte beider Proben im Bereich von 200 bis 300 B.-E. ist für die mengenmäßige Bildung von Fe_2O_3 bei entsprechendem Anpreßdruck und Umlaufgeschwindigkeit am günstigsten.

Zusammenfassung: Die Bildung von Oxyden Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder deren Gemischen tritt beim gleitenden Verschleiß ebenso auf wie beim rollenden. Die Entstehung dieser Oxydationsprodukte ist sowohl hinsichtlich der Reaktionstemperatur als auch der Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur.

Leipzig W 34, Prüfamt der Fa. Meier & Weichelt.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1934.

Über das Verhalten wässriger Ammoniumsulfidlösungen zum Manganoion

Von D. TOTOIESCU

Bei den praktischen Übungen der qualitativen Analyse machte ich die Beobachtung, daß manchen Praktikanten der Nachweis des Manganoions nicht gelang, obwohl dasselbe in den Probelösungen ursprünglich vorhanden war. Diese Erscheinung trat insbesondere dann ein, wenn gealterte (schon oxydierte) Ammoniumsulfidlösungen zur Verwendung gelangten. Es war mir sofort klar, daß nur im Ammoniumsulfid die Ursache für dieses merkwürdige Verhalten zu suchen war. Meine Ansicht wurde durch die diesbezügliche Literatur und die angestellten Versuche bestätigt.

In unserem Laboratorium wird das Schwefelammonium nach E. KNOEVENAGEL¹⁾ in größeren Mengen bereitet. Dasselbe geht nach einiger Zeit unter Annahme einer gelben Färbung in sogenanntes Polysulfid über¹⁾. Die angestellten Versuche ergaben zunächst das Nichteintreten der Fällung bei Gegenwart einer bestimmten Konzentration von Ammoniumsalzen und bei Verwendung oxydierter AS-lösungen (Ammoniumsulfidlösungen). Frisch bereitetes Ammoniumsulfid wirkte augenblicklich fällend. Diese Tatsachen ergaben sich nur für das Manganoion, während die anderen Elemente der Schwefelammoniumgruppe dieses verschiedene Verhalten nicht zeigten.

Die ersten Versuche sollten die Konzentration an Ammoniumsalzen feststellen, bei welcher mit bestimmten AS-lösungen keine Fällung mehr eintrat. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene AS-lösungen aus 2n-Ammoniak durch Einleiten von Schwefelwasserstoff hergestellt, deren Gehalt an H₂S am Tage der Herstellung und hierauf nach zwei Monaten jodometrisch wie folgt bestimmt:

2 cm³ der AS-lösung wurden mittels ausgekochtem Wasser auf etwa 200 cm³ verdünnt und hierauf n/10-Jodlösung im Überschuß hinzugefügt. Das nicht verbrauchte Jod wurde mit n/10-Thiosulfat zurücktitriert. Weitere 5 cm³ der AS-lösung wurden mit ausgekoch-

¹⁾ E. KNOEVENAGEL, Praktikum des anorganischen Chemikers, 2. Aufl. (1909), S. 82.

tem Wasser stark verdünnt, frisch gefälltes Cadmiumcarbonat im Überschuß zugegeben, kräftig geschüttelt, mit ausgekochtem Wasser auf 500 cm³ aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert. 200 cm³ des erhaltenen Filtrats wurden mit n/10-Jodlösung im Überschuß versetzt und das nicht verbrauchte Jod durch n/10-Na₂S₂O₃ bestimmt.

Das hinzugefügte Cadmiumcarbonat bindet das Sulfid- und Sulfhydrat, während vorhandenes Thiosulfat und andere reduktionsfähige Körper in das Filtrat übergehen¹⁾. Aus der Differenz der in beiden Proben verbrauchten Jodlösung kann der Gehalt an Sulfidschwefel leicht berechnet werden. Die erhaltenen Werte sind in der nachstehenden Tabelle angeführt:

Tabelle 1

Probe Nr.	H ₂ S g im Liter zu Beginn	Farbe zu Beginn	H ₂ S g im Liter nach 2 Monaten	Farbe nach 2 Monaten	Reaktion nach 2 Monaten
1	26,52	farblos	6,11	gelb	positiv
2	29,24	„	3,93	orangegelb	negativ
3	75,47	gelblich	15,23	hellgrün	positiv

Um die Oxydation des Sulfids zu erleichtern, wurden die Flaschen von Zeit zu Zeit für einige Augenblicke geöffnet. Die Reaktion wurde mit einem Gemenge, welches aus 1 n-MnCl₂ und 1 n-NH₄Cl (Verhältnis 1 : 9) bestand, ausgeführt, um zu sehen, ob das betreffende Ammoniumsulfid das anwesende Manganoion ausfällt oder nicht.

Während die Proben 1 und 2 nach E. KNOEVENAGEL dargestellt wurden, ist in Probe 3 H₂S bis zur Sättigung eingeführt worden, ohne jedoch nachher mit NH₄OH zu verdünnen.

Aus der angeführten Tabelle ersieht man, daß die Oxydation der Proben sehr ungleich verlief. Probe 1 fällt das Manganoion erst nach einiger Zeit, Probe 2 überhaupt nicht, Probe 3 dagegen sofort. Probe 3 verhielt sich wie ein frisch bereitetes Ammoniumsulfid und war für noch so große Mengen von Ammoniumsalz unempfindlich.

Was die Farbe der AS-lösungen anbelangt, so hängt dieselbe vom Gehalt an gelöstem Schwefel ab. Jene AS-lösungen, deren Fällungsvermögen hinsichtlich des Manganoions vermindert ist, weisen eine gelbe oder orangegelbe Färbung auf, doch ist die größere Menge des H₂S, wie aus der Tabelle ersichtlich, bereits oxydiert und scheidet sich der hierbei resultierende Schwefel in kurzer Zeit aus.

¹⁾ F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Band, 9. Aufl., S. 595.

So konnte ich beobachten, daß eine in gut verschlossener Flasche aufbewahrte AS-lösung ein verminderter Fällungsvermögen aufwies. Die durch das nachherige Öffnen der Flasche eintretende frische Luft bewirkte oft eine so rasche Oxydation der Polysulfide, daß bereits nach 12 Stunden vollständige Entfärbung der Lösung unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung eintrat.

Nach E. KNOEVENAGEL¹⁾ geht in solchen Lösungen die Oxydation bis zur Bildung von Pentasulfid, erst hernach wird Schwefel ausgeschieden. WACKENRODER behauptet, daß von allen Ammoniumsulfiden das Pentasulfid unter diesen Umständen das größte Fällungsvermögen aufweist. Im Laufe meiner Untersuchungen konnte ich jedoch die Ansicht WACKENRODER's nicht bestätigen, da gerade solche Lösungen, die nach KNOEVENAGEL Pentasulfid enthalten sollten, das Manganoion in Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht fällten.

Da die geschilderten Versuche keine Deutung der in Frage stehenden Erscheinung ergaben, versuchte ich, durch Ermittlung des Dissoziationsgrades der AS-lösungen zu einer solchen zu gelangen, unter Voraussetzung einer stärkeren Dissoziation der Sulfhydratlösungen.

Zur Stützung meiner Ansicht habe ich Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen AS-lösungen ausgeführt. Da die gealterten Polysulfidlösungen viel Thiosulfat enthalten, wurde die Leitfähigkeit derselben nicht bestimmt. Um dennoch die Dissoziation von Polysulfidlösungen zu kennen, wurden solche durch Hinzufügen bestimmter Mengen Schwefelblumen dargestellt und ihre Leitfähigkeit bestimmt.

Ausgegangen wurde von einer 2n-Ammoniumhydroxydlösung. In einem Teil derselben wurde Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Teile dieser Sulfhydratlösung wurden in Flaschen mit bestimmten Mengen der obigen Ammoniumhydroxydlösung versetzt und Schwefelblumen hinzugefügt; hierauf auf dem Wasserbad gelinde bis zur vollständigen Lösung des Schwefels erwärmt. Ich überzeugte mich, daß es in diesen Lösungen außer Sulfidschwefel keine anderen Schwefelverbindungen gab. Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Sulfid- und Polysulfidlösungen mit gleichem Gehalt an H_2S ergab so geringe Unterschiede, daß auch auf diese Art eine Erklärung der Nichtfällung des Manganoions nicht möglich erschien. Da gleiche Leitfähigkeit eine gleich große Dissoziation voraussetzt, sollte auch im Fällungsvermögen kein Unterschied zutage treten. Wie wir aber sehen konnten, ist dem nicht so. Man muß also

¹⁾ E. KNOEVENAGEL I. c., S. 82.

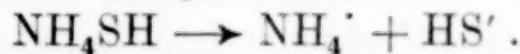
annehmen, daß die Erscheinung nicht durch die Gesamtkonzentration der anwesenden Ionen, sondern durch das Löslichkeitsprodukt bestimmter Ionen hervorgerufen wird.

Zu diesem Zwecke wollen wir die Dissoziationsvorgänge in den verschiedenen AS-lösungen verfolgen.

AS-lösungen erleiden schon bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Hydrolyse nachstehender Art¹⁾:

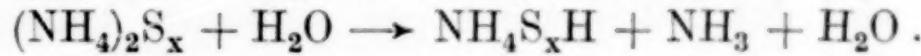


Das gebildete Ammoniumsulfhydrat dissoziiert wie folgt:

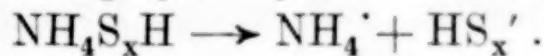


Das fällende Ion ist das HS^- ²⁾. Durch Zusatz von Ammoniumsalzen wird die Dissoziation des HS^- kleiner, bleibt aber dennoch groß genug, um das Manganoion ohne Schwierigkeit zu fällen.

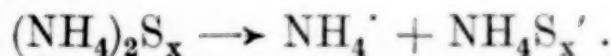
Polysulfidlösungen sind Wasser gegenüber viel beständiger als die entsprechenden Sulfidlösungen, daher ist ihre Hydrolyse auch unvollständig³⁾. Sie erfolgt nach folgendem Schema⁴⁾:



Das gebildete Ammoniumpolysulfhydrat dissoziiert wie folgt:



Der nicht hydrolysierte Anteil des Polysulfids dissoziiert seinerseits in nachstehender Weise:



Durch Zusatz von Ammoniumsalzen wird hier sowohl die Hydrolyse als auch die Dissoziation zurückgedrängt, das fällende Ion HS_x^- ist nun in so geringer Menge vorhanden, daß eine Fällung mit Manganoion nicht mehr eintreten kann, wohl aber mit anderen Ionen dieser analytischen Gruppe.

Dies aus dem Grunde, weil das Manganosulfid von allen Sulfiden dieser Ionen das größte Löslichkeitsprodukt hat⁵⁾.

Durch Erhitzen des Reaktionsgemisches, welches Polysulfid enthält, kann mitunter eine Fällung eintreten, da die Hydrolyse nun größer geworden ist.

Zum besseren Verständnis ist es vielleicht noch notwendig, anzuführen, daß das Ion HS^- wohl weiter dissoziiert, doch ist das

¹⁾ H. REMY, Lehrbuch der anorganischen Chemie, I. Band, S. 577.

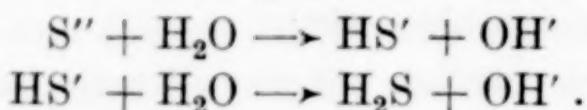
²⁾ F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, I. Band, 14. Aufl., S. 340.

³⁾ H. REMY, l. c., S. 580.

⁴⁾ F. P. TREADWELL, l. c., S. 257 u. 345.

⁵⁾ R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. 4 (1927), 263.

gebildete S'' nicht beständig, da es mit Wasser wieder HS' gibt. Dasselbe erfolgt auch beim HS_x'' ¹⁾:



Die Ionen S'' und S_x'' sind nur in stark alkalischer Lösung möglich.

Außer Ammoniumsalzen wirkt auch Kaliumcyanid verzögernd auf die Fällung des Manganoions durch alte AS-lösungen. Während nach F. P. TREADWELL²⁾ bei Kaliumcyanidüberschuß keine Fällung eintreten soll, erhielt ich immer eine solche mit frisch bereiteten AS-lösungen, wenn nicht sofort nach dem Vermischen, dann wenigstens nach einer kurzen Zeit. Dagegen trat mit alten AS-lösungen keine Fällung ein. Es kann aber gelegentlich nach längerer Zeit zu einer Niederschlagsbildung kommen. Für das Kaliumcyanid gelten dieselben Erklärungen wie für Ammoniumsalze.

Zusammenfassung

1. Es wird das Fällungsvermögen gealterter Ammoniumsulfidlösungen auf das Manganoion in Gegenwart von Ammoniumsalzen untersucht und gefunden, daß solche Lösungen mit Beginn der Schwefelabscheidung ihre fällende Wirkung verlieren.
2. Kaliumcyanid hat eine ähnliche Wirkung wie die Ammoniumsalze.
3. Die Abnahme des Fällungsvermögens gealterter Ammoniumsulfidlösungen wird durch die verschiedene Hydrolyse und Dissoziation der Polysulfide erklärt. Beide werden durch Ammoniumsalze so weit zurückgedrängt, daß bei Manganosulfid das Löslichkeitsprodukt nicht mehr erreicht wird.
4. Es wird empfohlen, die Fällung der Schwefelammoniumgruppe nur mit frisch bereiteter Ammoniumsulfidlösung vorzunehmen.

Ich erlaube mir auch hier meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. N. D. COSTEANU, für das mir im Laufe dieser Untersuchungen entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

¹⁾ F. P. TREADWELL, *I. c.*, S. 340 u. 345.

²⁾ F. P. TREADWELL, *I. c.*, S. 163.

Cernăuți (Rumänien), Anorganisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1934.

Metallsalze von Diazoamidobenzol

Von GEORGE W. WATT und W. C. FERNELIUS¹⁾

Die Fähigkeit des Diazoamidobenzols, $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$, zur Salzbildung ist seit langem bekannt. E. C. FRANKLIN wollte dies Salzbildungsvermögen damit in Zusammenhang bringen, daß Diazoamidobenzol betrachtet werden kann als saurer Ester, der Ammono-Salpetrigsäure, $HN=N-NH_2$ ²⁾. Es sind bekannt die Salze von Natrium³⁾, Kalium⁴⁾, Cu^I⁵⁾, Cu^{II}⁶⁾, Silber⁷⁾ und Quecksilber⁸⁾.

Die Herstellung dieser Verbindungen geschieht meist durch doppelte Umsetzung oder durch Verdrängung des Wasserstoffs durch ein stark elektropositives Metall. Das Quecksilbersalz kann gewonnen werden durch Einwirkung von Mercuriacetat auf Phenylhydrazin; bei dieser verwickelten Reaktion findet z. T. eine Oxydation des Phenylhydrazins statt⁹⁾; ein unreines Silbersalz entsteht bei der Einwirkung verdünnter wäßriger Anilinlösung auf Silbernitrit, wobei anscheinend eine Aminolyse des Nitrits stattfindet¹⁰⁾. Das Cuprosalz kann erhalten werden durch Schütteln einer alkoholischen Lösung von Diazoamidobenzol mit Kupferpulver¹¹⁾.

¹⁾ Aus dem englischen Manuscript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ Erläuterungen über das Ammoniak- oder Stickstoffsystem der Verbindungen siehe bei E. C. FRANKLIN, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 1; Journ. Am. chem. Soc. **46** (1924), 2137; W. C. FERNELIUS u. W. C. JOHNSON, Journ. chem. Educ. **5** (1928), 828; **7** (1930), 1291, 1602, 1850.

³⁾ W. BECKH u. J. TAFEL, Ber. **27** (1894), 2315; L. MEUNIER u. E. DESPARMENT, Compt. rend. **144** (1907), 275.

⁴⁾ A. MANGINI u. I. DEJUDICIBUS, Gazz. chim. it. **63** (1933), 601.

⁵⁾ L. MEUNIER u. A. RIGOT, Bull. Soc. chim. [3] **23** (1900), 104.

⁶⁾ L. MEUNIER, Compt. rend. **131** (1900), 52; A. MANGINI u. I. DEJUDICIBUS, l. c.

⁷⁾ P. GRIESS, Lieb. Ann. **137** (1866), 53; S. v. NIEMENTOWSKI, J. v. ROSZKOWSKI, Z. phys. Chem. **22** (1897), 150; vgl. L. MEUNIER, Compt. rend. **137** (1903), 1264.

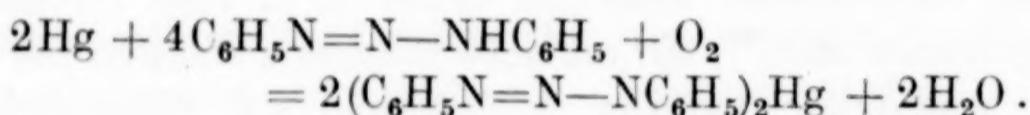
⁸⁾ R. CIUSA u. U. PESTALOZZA, Atti R. Accad. Lincei **18** (1911), II, 92; Gazz. chim. it. **41** (1911), I, 395; L. VECCHIOTTI u. A. CAPODACQUA, Gazz. chim. it. **55** (1925), 369; A. MANGINI u. I. DEJUDICIBUS, l. c.

⁹⁾ L. VECCHIOTTI u. A. CAPODACQUA, l. c.

¹⁰⁾ S. v. NIEMENTOWSKI u. J. v. ROSZKOWSKI, l. c.

¹¹⁾ L. MEUNIER u. A. RIGOT, l. c.

Bei der vorliegenden Untersuchung sollte ein zweifacher Zweck verfolgt werden: 1. war die Reaktion zwischen einem Metall, wie Kupfer und Diazoamidobenzol, genauer zu verfolgen; 2. sollten die verschiedenen Salze näher charakterisiert werden. Schon frühzeitig bemerkte man, daß das Mercurisalz ganz ähnlich wie das Cuprosalz zu erhalten ist, nämlich durch heftiges Schütteln von metallischem Quecksilber mit alkoholischer oder benzolischer Diazoamidobenzollösung. Es ergab sich natürlich die Frage, wie diese Reaktionen zustande kommen; offenbar kann keine Verdrängung von Wasserstoff durch ein Element stattfinden, das in der elektrochemischen Reihe unter ihm steht. Die Reaktion muß dann vergleichbar sein der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer oder sie muß durch atmosphärischen Sauerstoff in Wechselwirkung mit einem der Reaktionsteilnehmer hervorgerufen werden. Das Suchen nach Reduktionsprodukten von Diazoamidobenzol (Anilin oder Phenylhydrazin) war durchaus erfolglos; man fand jedoch, daß in Abwesenheit von Sauerstoff zwischen Quecksilber und Diazoamidobenzol keine Reaktion erfolgt. Demnach ist die Umsetzung folgendermaßen zu formulieren:



Bei Anwendung von Kupfer sind die Ausbeuten so niedrig, daß die Reaktion zur Untersuchung nicht geeignet ist. Feinverteiltes Silber zeigt mit alkoholischer Diazoamidobenzollösung keine Reaktion.

Die Kennzeichnung der Metallsalze des Diazoamidobenzols wird etwas schwierig durch gewisse Eigenheiten dieser Stoffe. Sie werden selbst durch Mineralsäuren geringer Konzentration zersetzt, sind unlöslich in Wasser und verhältnismäßig wenig löslich in den meisten der gewöhnlichen organischen Lösungsmittel. Überdies zersetzen sich die Salze mehr oder weniger, wenn ihre Lösungen erhitzt werden. Demgemäß ist ihre Reinigung schwierig, und die Bestimmung der Molekulargewichte nach den üblichen Verfahren nicht ausführbar. Selbst das Verfahren von RAST¹⁾ kann nicht verwendet werden, weil die Verbindungen im geschmolzenen Campher nicht hinreichend löslich sind.

Das Cuprisalz ist von MEUNIER²⁾ hergestellt worden, und zwar so, daß zuerst das Alkalosalz von Diazoamidobenzol bereitet und dann

¹⁾ K. RAST, Ber. 55 (1922), 1051, 3727.

²⁾ L. MEUNIER, Compt. rend. 131 (1900), 52.

mit trockenem Cuprinitrat in Reaktion gebracht wurde. Aus der Veröffentlichung von MEUNIER ist nicht ersichtlich, ob er das erhaltene Produkt gereinigt hat. Die Reinigung kann leicht erreicht werden, wenn man das Rohprodukt in warmem Benzol löst und die Lösung mit Methyl-, Äthyl- oder n-Propylalkohol verdünnt. Unter gewissen Umständen wird das Cuprisalz bei der Reinigung zu Cuprosalz reduziert.

Die Existenz des Silbersalzes wird zwar angegeben¹⁾, man findet aber in der Literatur nichts darüber, ob es auch in reinem Zustande dargestellt wurde; Analysen oder Reinigungsverfahren sind nicht beschrieben. Man kann die reine Verbindung erhalten, indem man das Rohprodukt in Pyridin löst und durch Diäthyläther wieder fällt.

Versuchsergebnisse

Quecksilber(2)-Salz. 5 g Diazoamidobenzol wurden in einen Rundkolben (1 Liter) mit 3 Ansätzen gebracht, mit 300 cm³ Lösungsmittel versetzt und durch mechanisches Rühren gelöst. Nach vollständiger Auflösung setzte man 15 cm³ reines Quecksilber zu und rührte weiter, so daß das Quecksilber in viele kleine Tropfen zerteilt wurde. Ein Ansatz der Flasche diente zum Einleiten, der andere zum Ableiten von Gasen. Die verwendeten Alkohole wurden in der üblichen Weise sorgfältig getrocknet.

Bei offenem Reaktionsgefäß und möglichst konstanter Geschwindigkeit und Dauer des Rührens (18 Stunden) wurden die folgenden Mengen von Mercuridiazoamidobenzol gebildet:

Lösungsmittel	Ausbeute (bezogen auf das angew. Diazoamidobenzol)
Äthylalkohol	2,2%
Methylalkohol	21%
n-Propylalkohol.	40%
Benzol	20%

Mercurodiazoamidobenzol ist in Benzol viel löslicher als in einfachen Alkoholen. Nach dem Abfiltrieren wurde das gelöste Salz gewonnen durch Abdampfen des Benzols und Ausziehen des überschüssigen Diazoamidobenzols mit Diäthyläther.

Eine ähnliche Reihe von Versuchen, bei denen ein trockener Luftstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, lieferte die folgenden Ergebnisse:

Lösungsmittel	Ausbeute
Äthylalkohol	1,7%
Methylalkohol	19,8%
n-Propylalkohol.	46%

¹⁾ P. GRIESS, I. c.

Man fand ferner, daß beim Einleiten von trockenem Stickstoff vor Zusatz des Quecksilbers und bei Durchführung der Reaktion in einer Stickstoffatmosphäre nur Spuren von Mercurisalz gebildet wurden. Bei einem dieser Versuche wurde nach mehrstündigem Rühren eine kleine Menge Wasser zugesetzt; diese förderte aber die Salzbildung nicht. Bei einem anderen Versuch wurde das Einleiten von Stickstoff nach mehreren Stunden unterbrochen und dann Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Es bildeten sich verhältnismäßig geringfügige Mengen von Mercurisalz, doch reichten die Ausbeuten niemals an jene heran, die man beim Arbeiten ohne Stickstoff erhielt.

Da die Ausbeute an Mercuri-Diazoamidobenzol bei verschiedenen Lösungsmitteln verschieden war, glaubte man zuerst, daß infolge der Löslichkeit des Salzes die vollständige Ausfällung verhindert würde. Man bestimmte daher die Löslichkeit von Mercuridiazoomidobenzol in den verschiedenen Alkoholen, wobei sich die folgenden Werte ergaben (Löslichkeit = mg/Liter Lösung):

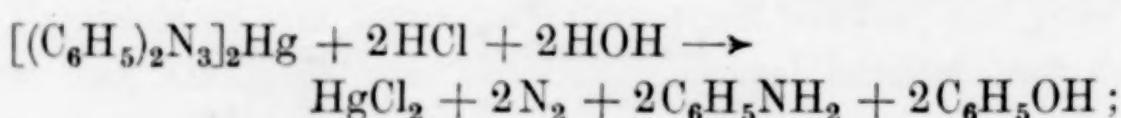
Lösungsmittel	Löslichkeit (25°)
Methylalkohol	11,6
Äthylalkohol	5,2
n-Propylalkohol	22,8

Diese Zahlen zeigen, daß die Ausbeuten keine Funktion der Löslichkeit des Salzes in dem betreffenden Lösungsmittel sind. Die höchsten Ausbeuten wurden erhalten bei dem Lösungsmittel, das am meisten aufnimmt und die geringsten aus demjenigen, welches am wenigsten löst.

Das in der beschriebenen Weise hergestellte Salz wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert. Das Endprodukt bestand aus hellcitronengelben Kristallnadeln. Es beginnt bei 215° sich dunkel zu färben und schmilzt scharf bei 226,5—227° korr.) unter Zersetzung. Nach früheren Angaben liegt der Schmelzpunkt bei 232°.

	Gef.	Ber. für C ₂₄ H ₂₀ N ₆ Hg
Quecksilber	33,85%	33,84%
Gesamt-N (DUMAS)	14,15%	14,18%
2/3 N (zers. durch HCl)	9,58%	9,45%

Die Entwicklung von $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs bei Behandlung mit Salzsäure stimmt überein mit der Gleichung



sowohl Phenol wie Anilin konnten als Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.

Die Arbeitsweisen von MANGINI und DEJUDICIBUS sowie von CIUSA und PESTALOZZA wurden nachgeprüft und erwiesen sich als ganz zufriedenstellend. Bei den Verfahren der letzteren kann rotes Quecksilberoxyd an Stelle des gelben verwendet werden.

Kupfer(1)-salz. Kleine Mengen von Cuprodiazoamidobenzol können erhalten werden, indem man frisch hergestelltes Kupferpulver mit Diazoamidobenzol in n-Propylalkohol mehrere Stunden verröhrt. Bei Anwendung von Äthyl- oder Methylalkohol als Lösungsmittel sind die Ausbeuten schlechter. In allen Fällen sind sie aber nur gering ($< 5\%$). Die Löslichkeit dieses Salzes in den angewandten Lösungsmitteln wurde bestimmt mit den folgenden Ergebnissen:

Lösungsmittel	Löslichkeit (25°)
Methylalkohol	< 1,0
Äthylalkohol	2,2
n-Propylalkohol. . . .	8,4

Ebenso wie das Mercurisalz ist auch das Cuprosalz am meisten löslich in n-Propylalkohol, und bei diesem Lösungsmittel werden die höchsten Ausbeuten erhalten.

Nach dem Abfiltrieren des Produktes wurde es mit Benzol ausgezogen und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Äthylalkohol gefällt. Das Cuprosalz ist ein glänzendroter, kristallisierter Stoff, der bei 250° zu dunkeln beginnt und bei 273—273,5° (korrig.) unter Zersetzung schmilzt. MEUNIER und RIGOT gaben als Schmelzpunkt 270° an.

Gefunden: 16,6% N. Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3Cu$: 16,18% N

Kupfer(2)-salz. Eine Lösung von 2 g Diazoamidobenzol in 100 cm³ Äthylalkohol (95%) wird mit einer wäßrigen Lösung von 1 Äquivalent NaOH behandelt. Es bildet sich eine tiefpurpurfarbige Lösung des Natriumsalzes. Diese wird mit 0,95 g trockenem, fein gepulvertem Cuprinitrat versetzt, worauf das Gemisch 48 Stunden unter häufigem Rühren stehen bleibt. Der entstehende schwarze feste Stoff wird filtriert und getrocknet. Das in der früher beschriebenen Weise gereinigte Produkt besteht aus glänzenden, dunkelgrünen Kristallen. Dieser Stoff explodiert in Schmelzpunktsröhrchen bei 151,5—152° (korrig.); der Zersetzungspunkt ist reproduzierbar.

Gefunden: 18,2% N. Berechnet für $C_{24}H_{20}N_6Cu$: 18,4% N.

Beim Umkristallisieren des rohen Cuprisalzes erhält man bisweilen ein rotbraunes kristallinisches Material an Stelle der grünen Verbindung. Diese Umwandlung scheint einzutreten, wenn die Benzollösung des Cuprisalzes gerade vor Zusatz des Alkohols stark gekocht wird. Gelegentlich erhält man auch Gemische der beiden

Produkte. Der rotbraune Stoff beginnt bei 250° zu dunkeln und schmilzt scharf bei 272,5—273° (korr.) unter Zersetzung. Ein Gemisch dieses Stoffes mit reinem Cuprosalz zeigt denselben Schmelzpunkt.

Gefunden: 16,7% N. Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3Cu$: 16,2% N.

Offenbar ist dies Produkt identisch mit dem früher beschriebenen Cuprosalz. Demnach wird das Cuprisalz in der heißen Lösung reduziert und der Alkohol unter dem katalytischen Einfluß der Kupferverbindung oxydiert.

Silbersalz. Diese Verbindung bildet sich nicht, wenn Diazoamidobenzol in Methyl- oder n-Propylalkohol mit fein verteiltem Silber im Überschuß behandelt und 48 Stunden gerührt wird. Eine Spur des Silbersalzes entsteht bei Anwendung von Silberoxyd im Überschuß; die Verbindung konnte jedoch nicht isoliert und gereinigt werden.

Die Arbeitsweise von NIEMENTOWSKI und ROSZKOWSKI wurde kurz untersucht, ergab aber nur geringe Erfolge. Das Verfahren von GRIESS erwies sich unter gewissen Bedingungen als zufriedenstellend. Da bei der Wechselwirkung von Diazoamidobenzol und Silbernitrat Salpetersäure als Reaktionsprodukt auftritt und da das Silbersalz durch Mineralsäuren zersetzt wird, ist es erforderlich, die Fällung schnell unter heftigem Rühren auszuführen und das gefällte Salz möglichst schnell aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Das so erhaltene Produkt ist orangerot. Es wurde gereinigt durch Auflösen in Pyridin und Ausfällung mit Diäthyläther. Nach zwei derartigen Kristallisationen ist das Salz etwas heller als das ursprüngliche Präparat. Es explodiert im Schmelzpunktsrohr bei 199—200° (korr.). Dieser Zersetzungspunkt ist genau reproduzierbar.

Gefunden: 13,9% N; 35,08% Ag
Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3Ag$: 13,8% „ 35,49% „

Zusammenfassung

1. Mercuridiazoamidobenzol kann hergestellt werden durch Verröhren von metallischem Quecksilber mit einer Lösung von Diazoamidobenzol in einfachen Alkoholen oder Benzol. Diese Reaktion geht nur in Gegenwart von Sauerstoff vor sich.
2. Es sind Verfahren angegeben worden zur Reinigung der Salze von Diazoamidobenzol mit Silber und Cu^{II}.
3. Einige physikalische Eigenschaften der Diazoamidobenzolsalze von Hg^{II}, Cu^{II}, Cu^I und Ag sind bestimmt worden.

Columbus, Ohio, The Ohio State University, Department of Chemistry. Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1934.

Über Selenstickstoff

Von W. STRECKER und H. E. SCHWARZKOPF

Für den Selenstickstoff ist von seinen Entdeckern WÖHLER und ESPENSCHIED¹⁾ das feste, trockene Selentetrachlorid als Ausgangsmaterial verwendet worden. VERNEUIL²⁾ schlammte Selentetrachlorid in Schwefelkohlenstoff auf und leitete in die Suspension Ammoniak, während STRECKER und CLAUS³⁾ das Selentetrabromid in Schwefelkohlenstoff auflösten und aus dieser Lösung durch Einleiten von Ammoniak den Selenstickstoff ausfällten. Der gewonnene Selenstickstoff enthielt stets Halogen, das auch durch anhaltendes sorgfältiges Auswaschen nicht zu beseitigen war. Der Halogengehalt konnte daher nicht durch das bei der Reaktion entstandene Chlorammonium verursacht sein, das sich mit Wasser hätte auswaschen lassen, sondern er war bedingt durch halogenhaltige Derivate des Selenstickstoffs, die sich durch unvollständige Ammonolyse bilden und die, ebenso unlöslich wie der Selenstickstoff selbst, durch Lösungsmittel sich nicht von ihm trennen lassen. Um ganz reinen Selenstickstoff zu erhalten, mußte man daher ein halogenhaltiges Ausgangsmaterial vermeiden und eine andere Reaktion für die Darstellung heranziehen. Eine solche fand sich in der Umsetzung der Ester der selenigen Säure mit Ammoniak.

Wurde durch eine benzolische Lösung des Selenigsäureäthylesters ein langsamer Strom von trockenem Ammoniak geschickt, so schied sich zuerst ein grünlich-gelber Niederschlag ab, der sich im Verlauf einer Stunde unter Stickstoffentwicklung schön orangerot färbte. Das ausgefallene Produkt erwies sich als ein Gemisch von Selen, Selendioxyd und Selenstickstoff. Bei Verwendung von flüssigem Ammoniak vollzieht sich die Reaktion augenscheinlich noch leichter. Beim Einkühlen in Äther-Kohlensäureschnee erstarrte der Ester zu einer weißen Masse, über der das gasförmig eingeleitete Ammoniak sich kondensierte. Beim langsamen Erwärmen der Bombe auf Zimmer-

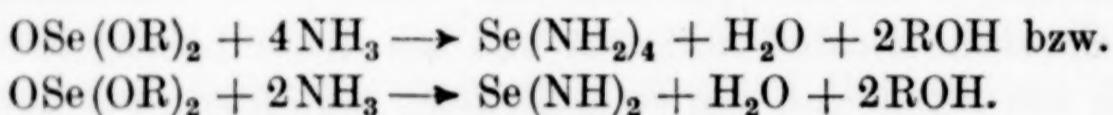
¹⁾ R. ESPENSCHIED, Lieb. Ann. 113 (1860), 101.

²⁾ L. VERNEUIL, Bull. Soc. chim. France (2) 38 (1882), 548.

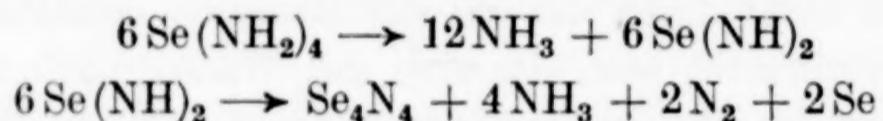
³⁾ W. STRECKER u. M. CLAUS, Ber. 56 (1923), 362.

temperatur färbte sich zunächst das flüssige Ammoniak grünlich, dann schied sich an der Grenze zwischen Ammoniak und Ester das grünlich-gelbe Zwischenprodukt aus. Schmolz nun der Ester, so setzte stets unter Erwärmung eine lebhafte Gasentwicklung ein, gleichzeitig färbte sich das Produkt intensiv orangerot. Der Inhalt der Bombe bestand nach Ablauf der Reaktion aus einem Gemisch von Alkohol, Selendioxyd, Selenstickstoff und Selen. Ließ man bei dieser Umsetzung den Methylester der selenigen Säure an die Stelle des Äthylesters treten, so verlief die Reaktion genau analog.

Offenbar beruht die Bildung des Selenstickstoffs auf einer Substitution am Estermolekül, die neben Alkohol primär Amine oder Imine des Selens liefert, was durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden könnte:



Diese Amine oder Imine könnten dann, wie schon STRECKER und CLAUS annahmen, im Sinne der Gleichungen:



in Selenstickstoff übergehen, eine Annahme, die auch das Auftreten von Selen und Stickstoff, die sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf den Ester als Nebenprodukte zeigen, erklären könnte. Daß diese Umsetzung quantitativ und einheitlich erfolgt, ist allerdings nicht anzunehmen, denn eine quantitative Bestimmung des bei der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Selenigsäureäthylester entstehenden Stickstoffs ergab kein stöchiometrisches Verhältnis. Gleichzeitig könnte das bei der Amin- oder Iminbildung entstehende Wasser hydrolysierend auf den Ester einwirken und die selenige Säure liefern, die im Reaktionsgemisch, das schließlich resultiert, in beträchtlichen Mengen enthalten ist.

Diese selenige Säure geht in Lösung, wenn das Reaktionsgemisch zur Beseitigung des elementaren Selens mit 10%iger Cyankaliumlösung behandelt wird. Es hinterbleibt dann der vollkommen reine Selenstickstoff in Form eines schön orangerot gefärbten Pulvers, das meist amorph ist. Überraschenderweise wurde bei einem Ansatz von Selenigsäureäthylester mit flüssigem Ammoniak in der Bombe der Selenstickstoff in Kristallen erhalten. Nach den Angaben des Herrn Kollegen Dr. KOLBE, dem wir für die Untersuchung der Kristalle im mineralogischen Institut zu bestem Dank verpflichtet sind, er-

scheinen sie als durchsichtige Nadeln mit gerader Auslöschung zwischen gekreuzten Nicols im polarisierten Licht. Die Nadeln sind an beiden Enden durch Kristallflächen abgestumpft. Man kann schließen, daß es sich analog dem Schwefelstickstoff um monokline Prismen (pseudotetragonal) handelt. Die Neigung zur Kristallbildung scheint beim Selenstickstoff im Gegensatz zu dem gut kristallisierenden Schwefelstickstoff merkwürdigerweise sehr gering zu sein. Der Selenstickstoff ist bisher stets nur als amorphes Pulver erhalten worden und in dem jetzt beobachteten Fall müssen durch einen unkontrollierbaren Zufall gerade die für die Kristallisation günstigen Bedingungen geschaffen worden sein, die sich nicht willkürlich reproduzieren lassen, denn trotz vieler Versuche unter stets wechselnden Bedingungen ist es bei aller Mühe nie wieder gelungen, noch einmal ein kristallisiertes Präparat zu erzielen. Infolge des Fehlens aller Verunreinigungen, die, wie schon früher beobachtet, die Explosionsneigung und die Brisanz des Selenstickstoffs stark herabsetzen, ist das Produkt im Zustand höchster Reinheit gegen mechanische und chemische Einwirkungen äußerst empfindlich und nur mit größter Vorsicht zu handhaben.

So reagiert das reine Produkt noch heftiger mit Chlor als das früher von STRECKER und CLAUS untersuchte Präparat und gab auch infolge seiner größeren Reinheit einen etwas anderen Reaktionsverlauf. Bei erschöpfender Chlorierung, die bei der gesteigerten Empfindlichkeit des Präparats nur mit durch Kohlendioxyd stark verdünntem Chlorgas erreicht werden konnte, ergab sich ein Gemisch von Selentetrachlorid und Ammonselenit. Letzteres entsteht durch die Einwirkung der nicht ganz auszuschließenden Feuchtigkeit. Das bei den früheren Versuchen beobachtete Zwischenprodukt SeNCl_3 wurde nicht wiedergefunden. Es war vermutlich durch ein Gemisch von Selentetrachlorid und unverändertem Selenstickstoff vorgetäuscht worden.

Da der Schwefelstickstoff mit Chlorwasserstoff Chlorschwefel liefert und den gesamten Stickstoff in Form von Chlorammonium abspaltet, so sollte auch beim Selenstickstoff eine Reaktion in ähnlichem Sinne zu erwarten sein. Versuche in dieser Richtung stießen zunächst auf Schwierigkeiten, da der Selenstickstoff auf die Einwirkung des Chlorwasserstoffs in jeder Form mit Explosion reagierte. Verdünnung des Chlorwasserstoffs mit Kohlendioxyd und Durchführung der Reaktion in kleinen Portionen führten schließlich zum Ziel und es zeigte sich, daß bei der Umsetzung neben Selentetrachlorid,

Ammoniumchlorid und Ammoniumselenit auch noch Selenwasserstoff entstand.

Von den Halogen und Stickstoff enthaltenden Selenverbindungen, die STRECKER und CLAUS durch Einwirkung von Ammoniak auf Selenchlorür- und -bromür erhalten hatten, konnte die Chlorverbindung Se_2NCl bestätigt werden, dagegen existiert die Bromverbindung $\text{Se}_2\text{N}_2\text{Br}$ nicht.

Versuche¹⁾

Ammoniak und Äthylselenit in Benzollösung

20 g über Natrium getrocknetes Benzol wurden in einen Rundkolben gegeben, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch diesen führte ein Tropftrichter, ein bis auf den Kolbenboden reichendes Einleitungsrohr und ein Ableitungsrohr zu einem Azotometer. Das Azotometer war mit 25%iger Salzsäure beschickt. Durch längeres Durchleiten von trockenem Ammoniak wurde der Apparat luftfrei gemacht und dann durch den Tropftrichter 3,111 g Selenigsäureäthylester in das Benzol getropft. Sofort erzeugten die Ammoniakblasen in der Lösung jetzt eine grünliche Suspension, die sich aber bald bei weiterem Einleiten von Ammoniak unter Stickstoffentwicklung rötlich-braun färbte. Nach $1\frac{3}{4}$ Stunden wurde das entstandene Produkt abgenutscht und bei 105° vorsichtig getrocknet. Durch Auswaschen mit Wasser konnte Selendioxyd, mit Cyankalium das Selen herausgelöst werden. Der Rückstand war reiner Selenstickstoff.

Flüssiges Ammoniak und Selenigsäureester

5 g Selenigsäureäthylester wurden mit überschüssigem flüssigen Ammoniak in der Bombe in Reaktion gebracht. War nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur das Reaktionsgemisch einheitlich orangerot geworden, so wurde nach dem Einkühlen in Äther-Kohlen-säureschnee die Bombe durch Abbrechen der Kapillare — nicht am Gebläse! — geöffnet. Durch ein aufgesetztes Natronkalkrohr dunstete das Ammoniak ab und der Röhreninhalt wurde mit kleinen Mengen absoluten, alkoholfreien Äthers auf ein Filter gespült. Das ätherische Filtrat hinterließ nach dem Abdunsten des Äthers Äthylalkohol vom Siedepunkt 76,5—77°, identifiziert durch die Jodoformprobe. Das feste Produkt wurde bei 105° getrocknet und bestand aus 48,8% Selenstickstoff, 45,8% Selendioxyd und 5,3% Selen.

¹⁾ Ausführlichere Angaben finden sich in der Dissertation von H. E. SCHWARZKOPF, Marburg 1932.

6 g Selenigsäuremethylester, die aus Natriummethylat und Selenylchlorid als wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 69° bei 15 mm erhalten worden waren, wurden in ganz analoger Weise mit flüssigem Ammoniak behandelt. Das Methylselenit setzte sich genau in der gleichen Weise um wie der Äthylester.

Zur Analyse wurde der Selenstickstoff einige Stunden in 10%iger Cyankaliumlösung stehengelassen, abfiltriert, ausgewaschen bis zum Verschwinden der Cyanidreaktion und im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Durch Zersetzung der Substanz mit 30%iger Natronlauge und Titration des gebildeten Ammoniaks wurde der Stickstoff bestimmt. Zur Bestimmung des Selens wurde die salpetersaure Lösung des Selenstickstoffs mit Ammoniak neutralisiert, mit Salzsäure angesäuert, mit Hydrazinsulfat gekocht und dann solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich das schwarze Selen völlig abgesetzt hatte. Das heiß abfiltrierte elementare Selen wurde gewogen.

Se_4N_4	Ber. N 15,02%	Se 85,0%
	Gef. „ 15,1; 15,04%	, 85,1; 85,2%.

Selenstickstoff und Chlor

Nach dem von STRECKER und CLAUS angegebenen Verfahren wurden kleine Mengen von Selenstickstoff der Einwirkung sehr verdünnten Chlorgases ausgesetzt. Die Verdünnung des Chlorgases wurde so geregelt, daß das Chlor während der ersten halben Stunde mit der 12fachen, während der zweiten halben Stunde mit der 10fachen und während der dritten halben Stunde mit der 3fachen Menge Kohlendioxyd verdünnt war. Dann konnten gleiche Mengen von Chlor und Kohlendioxyd, ja sogar Chlor im Überschuß verwandt werden. Nach je 5 Stunden wurde das jetzt dunkler gefärbte Produkt vorsichtig in einer Achatreibschale pulverisiert und, wenn es nicht explodiert war, weitere 5 Stunden chloriert. Bei der qualitativen Untersuchung erwies es sich dann als ein Gemisch aus Selentetrachlorid, wenig Selen und unverändertem Selenstickstoff. Zur völligen Chlorierung wurde nun das anchlorierte Produkt nicht wie bei den früheren Versuchen in einer Chloratmosphäre stehengelassen, sondern es wurde etwas energischer mit Chlor behandelt. Dazu wurde das im Verlauf von 3 Wochen durch Einwirkung verdünnten Chlorgases auf Selenstickstoff gewonnene Material vereinigt und in ein horizontal liegendes, in Schlitzen drehbares Glasgefäß gebracht. Dadurch, daß das Gefäß durch einen Motor in langsame Umdrehung versetzt wird, kommt die in ihm enthaltene Substanz, der zur besseren Durch-

mischung noch Glasperlen zugesetzt sind, mit dem Chlorgas, das man in langsamem Strom 20 Stunden lang durch den Apparat leitete, in innigste Berührung. Schon nach wenigen Stunden färbt sich das anfangs dunkle Ausgangsprodukt hell und erwies sich nach Beendigung des Versuchs als ein Gemisch aus Selentetrachlorid, Selendioxyd und Ammonselenit.

Selenstickstoff und Chlorwasserstoff

In den zur Anchlorierung des Selenstickstoffs benutzten Apparat wurden wieder kleine Portionen Selenstickstoff gebracht. Dann wurde langsam ein Gemisch von trockenem Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie bei der Chlorierung durch den Apparat geleitet. Das Ableitungsrohr des Apparates tauchte in eine Kupfersulfatlösung ein, aus der durch den bei der Umsetzung entstehenden Selenwasserstoff Kupferselenid abgeschieden wurde. Nach 18- bzw. 24 stündiger Einwirkung ließen sich aus der Substanz mit Wasser Selentetrachlorid, Selendioxyd und Ammoniumselenit ausziehen. Ein geringer, unlöslicher, rot gefärbter Anteil bestand aus wenig Selen und unverändertem Selenstickstoff.

Marburg, Chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1934.

Über Tellurstickstoff

Von W. STRECKER und C. MAHR

Der Tellurstickstoff ist zuerst von METZNER¹⁾ durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Tellurtetrachlorid dargestellt worden. Neben einem hochexplosiven Produkt, dem der Darsteller die Formel TeN zuerteilte, entstand Ammoniumchlorid, das METZNER durch Auswaschen mit Wasser entfernte. Spätere Versuche von W. STRECKER und W. EBERT²⁾ mit Tellurtetrabromid und flüssigem Ammoniak zeigten, daß der entstandene Tellurstickstoff im Gegensatz zu den Angaben METZNER's nicht mit Wasser ausgewaschen werden konnte, da er bei der Berührung mit Wasser explodierte. Die quantitative Verfolgung der Reaktion ergab zudem, daß in den erhaltenen hochexplosiven Präparaten ein Gemisch von eigentlichem Tellurstickstoff und von Zwischenprodukten einer nur unvollkommen verlaufenen Ammonolyse vorlag. Für die Zusammensetzung des Tellurstickstoffs machten STRECKER und EBERT die Formel Te_3N_4 sehr wahrscheinlich. Da diese Formel den Tellurstickstoff zu den Metallnitriden stellt und im Gegensatz steht zu der Zusammensetzung, die man nach der Analogie mit Schwefel- und Selenstickstoff erwarten sollte, schienen uns noch weitere Versuche zu ihrer Prüfung und wenn möglich zur Reindarstellung des Tellurstickstoffs erforderlich zu sein.

Zur Darstellung des bisher bekannten Produktes konnte, da ja kein Grund mehr zu einem quantitativen Verfolgen des Reaktionsverlaufes vorlag, unter gewissen Abwandlungen auf das schon von DAMIENS³⁾ bei einer gelegentlichen Darstellung des Tellurstickstoffs benutzte Zweischenkelrohr zurückgegriffen werden. Zugleich bestand dabei die Aussicht, daß durch die höhere Temperatur, bei der man in diesem arbeiten konnte, die Ammonolyse rascher zum Endgleichgewicht führen würde. Im Zweischenkelrohr ist die Einwirkung des flüssigen Ammoniaks auf das Tellurtetrabromid leicht zu verfolgen. Zuerst entsteht ein voluminöses, ganz hellgelb gefärbtes Produkt.

¹⁾ R. METZNER, Ann. chim. phys. (7) **15** (1898), 257.

²⁾ W. STRECKER u. W. EBERT, Ber. **58** (1925), 2527.

³⁾ A. DAMIENS, Ann. chim. phys. (9) **19** (1923), 74.

In dieser Phase treten leicht Explosionen ein, die durch die starke Temperaturerhöhung bedingt sind, die bei der Anlagerung des Ammoniaks an das Tellurtetrabromid auftritt. Bei weiterer Einwirkung von Ammoniak geht dieses hellgelbe Produkt, das in der Flamme detoniert und durch Wasser sofort unter Abscheidung von telluriger Säure hydrolysiert wird, in den früher dargestellten zitronengelben Tellurstickstoff über. Ein Zusatz von Natrium oder Natriumamid zum flüssigen Ammoniak, der die Ammonolyse weiter treiben sollte, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Unter flüssigem Ammoniak im geschlossenen Rohr läßt sich der Tellurstickstoff relativ gefahrlos beliebig lange aufbewahren. Wird das Ammoniak nach dem Öffnen einer Röhre abgedunstet, so zeigt der Rückstand das Aussehen eines getrockneten Gels, das fast die gleiche Zusammensetzung hat wie die früher erhaltenen Präparate und das nach Beseitigung der letzten Ammoniakreste im starken Vakuum durch Wasser, Bromdampf und konzentrierte Schwefelsäure zur Explosion gebracht wird. Dagegen erweist er sich als nicht entfernt so reibungsempfindlich wie das früher dargestellte Präparat, offenbar deshalb, weil bei der hier angewandten Darstellungsweise die Bildung größerer Teilchen vermieden wird und das Produkt so feinkörnig anfällt, daß Bruch eines Kristallkorns oder Verschiebung längs einer Gleitfläche als initierendes Moment nicht in Frage kommt.

Ferner ergab sich, daß der Tellurstickstoff bei Berührung mit Wasser nur dann explodiert, wenn er im Vakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe von den letzten Ammoniakspuren befreit worden war, wahrscheinlich infolge der außerordentlich dispersen, oberflächenreichen Beschaffenheit des Präparats. Die Explosion ist nämlich nicht eine Folge einer durch chemische Umsetzung erzeugten Reaktionswärme, sondern sie wird herbeigeführt durch die freiwerdende Benetzungswärme, die, wie z. B. bei pulverförmiger Kiesel säure schon lange bekannt ist, hohe Beträge erreichen kann. Wird ein solches wasserempfindliches Präparat mit trockenem Äther oder Benzol übergossen, so tritt bei der Benetzung ein zischendes Geräusch auf und nach dem Abdunsten des Äthers und kurzem Verweilen im Vakuum ist das Produkt unempfindlich gegen Wasser. Erst wenn durch gelindes Erwärmen und längeren Aufenthalt im starken Vakuum die letzten Ätherspuren verjagt sind und die große Oberfläche wieder hergestellt ist, zeigt sich wieder die frühere Empfindlichkeit. Schon dieses Verhalten beweist, daß der Äther keine chemische Veränderung bewirkt, außerdem ergab aber auch eine Wägung

des Präparates vor und nach der Ätherbehandlung nur eine ganz belanglose Gewichtszunahme, aus der ersichtlich ist, wie schwer die letzten Ätherspuren zu entfernen sind.

Gibt man nach diesen Erfahrungen zu einem mit Äther behandelten Präparat Wasser und verreibt es damit, was jetzt unbedenklich geschehen kann, so nimmt das Wasser alkalische Reaktion an und enthält Ammoniak, Brom und Tellur, während ein gelbes Pulver unlöslich zurückbleibt. Gründlich mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure, später über Phosphorpentoxyd getrocknet, verändert es sich nicht beim Erhitzen bis 150°, detoniert aber lebhaft in der Flamme. Die Analyse ergibt Tellur, Stickstoff, einen meist sehr geringen Bromgehalt, ferner Wasserstoff und Sauerstoff, diese aber nicht in dem stöchiometrischen Verhältnis wie sie im Wasser enthalten sind, so daß ihre Gegenwart nicht durch der Substanz noch anhaftendes Wasser erklärt werden kann. Nimmt man nun, wie dies STRECKER und EBERT bereits früher getan haben, an, daß das Reaktionsprodukt aus Tellurtetrabromid und Ammoniak ein Gemisch aus Tellurstickstoff und Produkten einer unvollständigen Ammonolyse sei, so muß der Rückstand nach der Behandlung mit Wasser ein Gemisch von Tellurstickstoff und Tellurdioxyd sein, dessen Zusammensetzung sich aus den Werten der Totalanalyse berechnen läßt. Die ammonbasischen Zwischenprodukte werden nämlich durch Wasser zu Ammoniak, Bromwasserstoff und telluriger Säure hydrolysiert, die sich teilweise in der Lösung finden. Die Hauptmenge der entstandenen tellurigen Säure bleibt, da sie schwer löslich ist, bei dem nicht angegriffenen Tellurstickstoff zurück. Außerdem enthält der Rückstand noch eine geringe Menge Brom, die von nicht völlig ausgewaschenem Ammoniumbromid herrühren kann. Aus dem Bromwert der Analyse ergibt sich somit der Gehalt an Ammoniumbromid. Zieht man den im Ammoniumbromid enthaltenen Wasserstoff von dem Gesamtwaterstoffgehalt ab, so ergibt sich ein Restbetrag von Wasserstoff, der nur an Sauerstoff in Form von Wasser gebunden sein kann. Ein diesem Wasser entsprechender Teil des Sauerstoffs ist also von dem Gesamtsauerstoff abzuziehen. Der Rest des Sauerstoffs muß dann in Form von Tellurdioxyd an Tellur gebunden sein. Subtrahiert man nun das an Sauerstoff gebundene Tellur vom Gesamtbetrag des Tellurs, so hinterbleibt schließlich der Anteil, der zu der Stickstoffmenge gehört, die nach Abzug des im Ammoniumbromid enthaltenen Stickstoffs von dem gesamten Stickstoffbetrag noch verfügbar ist. Sämtliche Analysen und Berechnungen, die an

Präparaten durchgeführt wurden, die aus verschiedenen Darstellungen durch Behandlung mit Wasser erhalten worden waren, ergaben Werte, die mit der Formel Te_3N_4 sehr befriedigend im Einklang stehen, obwohl die Präparate untereinander einen sehr stark wechselnden Gehalt an den einzelnen Bestandteilen zeigten, so daß nicht anzunehmen ist, daß es sich um eine zufällige Übereinstimmung handelt.

Das Präparat ist also nach der Behandlung mit Wasser nicht mehr ein Gemisch von Tellurstickstoff mit Zwischenprodukten einer unvollständigen Ammonolyse, die die Empfindlichkeit des Tellurstickstoffs steigern, sondern ein Gemisch von Tellurstickstoff mit telluriger Säure und die explosiven Eigenschaften des Tellurstickstoffs werden durch die Verdünnung mit dem indifferenten Stoff herabgesetzt. Das Präparat explodiert daher nicht mehr mit Brom, es detoniert erst bei 320° , und seine Reibungsempfindlichkeit ist soweit verringert, daß es erst beim Verreiben in der Reibschale unter Abscheidung von Tellur zerfällt.

Obwohl der reine Tellurstickstoff augenscheinlich gegen Wasser beständig ist, muß doch bei der Darstellung der Zutritt von Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden, damit die Zwischenprodukte der Ammonolyse nicht vorzeitig zersetzt werden. Ist nämlich die Zersetzung unter Bildung von telluriger Säure erst eingetreten, so läßt sie sich nicht mehr rückgängig machen, denn Versuche, das durch Behandlung mit Wasser entstandene Gemisch von telluriger Säure und Tellurstickstoff durch Einwirkung von Ammoniak völlig in Tellurstickstoff überzuführen, hatten keinen Erfolg.

Ebensowenig war es möglich, die tellurige Säure vom Tellurstickstoff zu trennen. Entweder blieben bei Anwendung von Lösungsmitteln beide Komponenten des Gemisches unverändert oder sie wurden beide gelöst.

Versuche, durch Einwirkung von Halogen oder Halogenwasserstoff eine Trennung herbeizuführen, verliefen nicht nach Wunsch, einerlei ob sie mit dem Reaktionsprodukt aus Tellurtetrabromid und Ammoniak direkt oder erst nach der Behandlung mit Wasser angestellt wurden. Das Reaktionsprodukt aus Tellurbromid und Ammoniak gab mit gasförmigem Brom, das wegen der Explosionsgefahr nur mit Kohlendioxyd verdünnt angewendet werden durfte, Tellurtetrabromid und Ammoniumhexabromtellurat in kleinen Mengen, während der Hauptteil des Ausgangsmaterials unverändert blieb. Das nach der Einwirkung von Wasser entstandene Gemisch von Tellurstickstoff und telluriger Säure gab mit einer Lösung von Brom

in Tetrachlorkohlenstoff nur kleine Mengen von Tellurbromid und blieb zum größten Teil unverändert. Das gleiche Ergebnis hatten Versuche mit Brom ohne Lösungsmittel im geschlossenen Rohr. Wurde dagegen das Gemisch von Tellurstickstoff und tellriger Säure in Äther suspendiert mit Brom behandelt, so entstand Ammoniumhexabromtellurat. Es reagiert nämlich in diesem Fall nicht das Brom, sondern der Bromwasserstoff, der sich neben Aldehydbromal, das ebenfalls nachgewiesen wurde, bei der Einwirkung von Brom auf Äther bildet.

In analoger Reaktion entstand Tellurchlorid und Ammoniumhexachlortellurat, wenn entweder Chlor in die siedende ätherische Suspension des Gemisches aus Tellurstickstoff und tellriger Säure eingeleitet wurde, oder wenn im Rohr das trockene Gemisch, das sich in einem Schiffchen befand, der Einwirkung eines Chlorwasserstoffstroms ausgesetzt wurde.

Versuchsteil¹⁾

Darstellung des Ausgangsmaterials

In ein unten geschlossenes, 20 cm langes, 0,9 cm weites Rohr, an das in der Höhe von 10 cm ein nach unten gehender, gleichweiter, etwa 10 cm langer Ansatzschenkel seitlich angeschmolzen ist, wird flüssiges Ammoniak, das über Natrium kondensiert worden ist, unter Kühlung mit Äther-Kohlensäureschnee hineindestilliert. Wenn das Rohr bis zur Höhe von etwa 6 cm mit flüssigem Ammoniak gefüllt ist, werden 0,8—1 g Tellurtetrabromid eingeworfen, worauf das Rohr zugeschmolzen wird. Durch Schütteln und Wiedereinkühlen muß alsdann für eine möglichst vollständige und gleichmäßige Umsetzung gesorgt werden. Ist das Reaktionsgemisch hellgelb und schleimig-voluminos geworden, so ist starkes Kühlen mit Äther-Kohlensäureschnee nicht mehr nötig und eine Aufbewahrung der Röhren, etwa über Nacht, möglich. Zum Auswaschen des neben dem Tellurstickstoff gemäß der Gleichung



entstehenden Ammoniumbromids wird durch Neigen des Rohrs das flüssige Ammoniak, das das Ammoniumbromid gelöst enthält, in den seitlichen Schenkel abgegossen, während das im Laufe der Extraktion immer dichter und schwerer werdende Reaktionsprodukt im geraden Rohr zurückbleibt. Durch Kühlen dieses Rohrteils in Eis-Kochsalz

¹⁾ Ausführlichere Angaben vgl. Diss. C. MAHR, Marburg 1928.

und Erwärmen des Ansatzes im Wasserbad auf 45—50° wird das Ammoniak dann wieder auf den Tellurstickstoff zurückdestilliert, während das ausgewaschene Ammonsalz im Ansatz bleibt. Das überdestillierte Ammoniak wird mit dem Tellurstickstoff energisch durchgeschüttelt und nach dem Absitzen der unlöslichen Substanz wieder in den seitlichen Schenkel abgegossen, worauf es abermals zurückdestilliert wird. Nach 30 maliger Wiederholung dieser Operationen ist erfahrungsgemäß das Ammoniumbromid aus dem Reaktionsgut herausgelöst und das hochexplosive Gemisch aus Tellurstickstoff und Zwischenprodukten der Ammonolyse entstanden, das als „Roh-tellurstickstoff“ bezeichnet werden soll. Es kann in den geschlossenen Röhren unter flüssigem Ammoniak in einem kühlen Raum bis zur Verwendung aufbewahrt werden. Dabei ist nur zu beachten, daß zwischen dem reinen Ammoniak über dem Rohtellurstickstoff und der ziemlich konzentrierten Salzlösung im Ansatz isotherme Destillation eintritt, so daß der Rohtellurstickstoff schließlich trocken und gegen Erschütterungen empfindlich werden kann. Überhaupt ist im Laufe der Darstellung immer mit gelegentlichen Explosionen zu rechnen.

Zur Entnahme der unter Ammoniak aufbewahrten Substanz wird das Reaktionsrohr derart in ein mit Äther-Kohlensäurebrei gefülltes Vakuumgefäß eingesetzt, daß auch der seitliche Schenkel sich in der Kältemischung befindet, und dann durch Abschneiden der Spitze geöffnet. Dabei explodiert mitunter ein Beschlag von Roh-tellurstickstoff, der an der Wandung haftet, was unbedenklich ist, da die Explosion sich nicht auf die unter Ammoniak befindliche Hauptmenge des Präparates fortpflanzt. Das geöffnete Rohr wird nun unterhalb des Ansatzes abgeschnitten und gegen Feuchtigkeit durch ein Natronkalkrohr geschützt, worauf man das Ammoniak durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur abdunsten läßt. Die letzten Reste werden mit einer Quecksilberdampfstrahlpumpe bei etwa 1 mm Druck abgepumpt.

Zur Analyse wurden Proben dieses Präparates durch Stehenlassen in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre allmählich zersetzt, worauf die Destillation mit Natronlauge oder die Auflösung in Säure gefahrlos vorgenommen werden konnten. Die Bestimmungen gaben Werte, die mit den früher erhaltenen durchaus im Einklang stehen.

Te 82,6, 81,5, 82,5, 81,1% — N 10,4, 12,2, 9,9, 13,2%
Br 6,1, 6,3 (Rest), 6,6, 6,2%.

Verhalten des Rohtellurstickstoffs gegen Äther

0,2194 g Rohprodukt mit trockenem Äther übergossen gab nach dem Abdunsten des Äthers im Hochvakuum 3,6 mg Gewichtszunahme. 0,2233 g mit über Natrium getrocknetem Benzol versetzt, zeigten nach der gleichen Behandlung eine Gewichtszunahme von 3,0 mg. Diese Proben konnten zur Analyse sofort mit Natronlauge oder Säure behandelt werden. Die Bestimmungen gaben die gleichen Werte wie die Analysen der nicht mit Äther benetzten Produkte. Eine Probe eines mit Äther vorbehandelten Präparates wurde nach dem Abdunsten des Äthers im Hochvakuum in einem trockenen Luftstrom vorsichtig auf 130° erwärmt. Es trat noch eine geringe Gewichtsabnahme (etwa 1,5%) ein und die frühere Empfindlichkeit war wieder hergestellt.

Einwirkung von Wasser auf den Rohtellurstickstoff

Ein mit flüssigem Ammoniak ausgewaschenes, im Vakuum von Ammoniak befreites Rohtellurstickstoffpräparat wird zunächst mit Äther unempfindlich gemacht, dann mit Wasser in ein Becherglas gespült, mehrfach mit Wasser dekantiert und in einem Berliner Filtertiegel B 1 unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe völlig ausgewaschen. Der Tiegelinhalt wird zunächst während eines Tages über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator, dann entweder über Phosphorpentoxyd oder durch Erwärmen auf 130° getrocknet. Sofortiges Erwärmen des noch feuchten Produktes führt durch das anhaftende Wasser zur weitgehenden Hydrolyse, durch die eine Grauweißverfärbung hervorgerufen wird.

Bei den mit sorgfältig getrockneten Substanzproben vorgenommenen Totalanalysen wurde zur Bestimmung des Wasserstoffs die Substanz mit viel Kupferoxyd gemischt verbrannt. Der Sauerstoff ergab sich aus der Differenz, außerdem wurden aber auch Sauerstoffbestimmungen durch Zersetzung der Substanz im trockenen luftfreien Wasserstoffstrom ausgeführt, bei denen der Sauerstoff aus dem entstandenen Wasser errechnet wurde. Zur Milderung der Explosion wurde die Einwaage mit feinem, in Wasserstoff ausgeglühten Sand innig gemischt. Vor der Erhitzung wurde das fertig beschickte Verbrennungsrohr zur Entfernung der dem Sandpulver anhaftenden Luft zweimal evakuiert und dann mit Wasserstoff gefüllt.

Te 81,1%	N 8,0%	Br 1,0%	H 0,47%	O 9,4% (Rest)
.. 81,2%	.. 8,1%	.. 0,4%	.. 0,48%	.. 9,8% (Rest)

Präparate von gleicher Zusammensetzung erhielt man auch in einem etwas abgekürzten Verfahren, wenn man auf die Trennung des Ammoniumbromids von dem Rohtellurstickstoff durch flüssiges Ammoniak vor der Behandlung mit Wasser verzichtete. Einfache, gerade Kondensationsröhren ohne seitlichen Ansatz wurden mit Ammoniak und Tellurtetrabromid beschickt, zugeschmolzen und unter häufigem Schütteln stehengelassen. Hatte sich nach einigen Tagen die Umsetzung vollzogen, so wurden die Röhren geöffnet und mit Natronkalkröhren versehen, worauf man das Ammoniak völlig abdunsten ließ. Das zurückbleibende Gemisch von Ammoniumbromid und Rohtellurstickstoff wurde dann mit Äther unempfindlich gemacht und mit Wasser ausgezogen. So gelang es, in 5—6 Tagen in 15 Röhren bis zu 2,5 g Analysenmaterial herzustellen. Die so dargestellten Präparate gleichen durchaus denen, die aus dem mit flüssigem Ammoniak vom Ammoniumbromid befreiten Rohtellurstickstoff hergestellt wurden, haben aber manchmal einen etwas höheren Bromgehalt, der jedoch belanglos ist.

Te 80,1%	N 6,55%	Br 0,8%	H 0,31%	O 12,1%
,, 77,3%	,, 4,2 %	, —	,, 0,8 %	,, 18,7%

Berechnung auf reinen Tellurstickstoff: Unter der Annahme, daß die analysierte Substanz aus Tellurstickstoff, Tellurdioxyd nebst Wasser und einem Rest von Ammoniumbromid besteht, lassen sich aus den Analysenwerten die Mengen Tellur und Stickstoff, die miteinander zu Tellurstickstoff verbunden sind, berechnen.

Nach der ersten Analyse enthält die Substanz 1,0 Gewichtsteile Brom. 1,0 Gewichtsteile Brom entsprechen aber im Ammoniumbromid 0,17 Gewichtsteilen Stickstoff. Es bleiben also für den Tellurstickstoff von den 8,0 Gewichtsteilen Stickstoffgehalt der Substanz nur 7,83 übrig. Ferner gehören zu einem Gewichtsteil Brom im Ammoniumbromid 0,05 Gewichtsteile Wasserstoff. Es können daher von den 0,47 Gewichtsteilen Wasserstoff in der Substanz nur 0,42 für den Wassergehalt in Betracht kommen. Diese binden aber zu Wasser 3,4 Gewichtsteile Sauerstoff, so daß von dem Sauerstoffgehalt von 9,4 Gewichtsteilen nur 6,0 für das Tellurdioxyd verfügbar sind. Im Tellurdioxyd kommen aber auf 6,0 Gewichtsteile Sauerstoff 23,9 Gewichtsteile Tellur, so daß von den in der Substanz enthaltenen 81,1 Gewichtsteilen nur 57,2 mit Stickstoff verbunden sein können. Die in der Substanz enthaltene Tellurstickstoffmenge setzt sich also zusammen aus 57,2 Gewichtsteilen Tellur und 7,8 Gewichtsteilen Stickstoff. Berechnet man in der gleichen Weise aus den drei anderen Analysen die zueinander gehörenden Tellur- und Stickstoffmengen, so ergeben sich aus Analyse

	II	III	IV
Gewichtsteile Tellur	56,9	40,7	28,3
Gewichtsteile Stickstoff	8,9	6,4	4,2

das sind auf Prozente berechnet:

Te 87,9, 87,7, 86,6, 87,1%	N 12,1, 12,4, 13,4, 12,9%
Berechnet für Te_3N_4 :	Te 87,23% N 12,77%
TeN:	,, 90,1 % ,,, 9,9 %

Bromierungsversuche

0,7 g Rohtellurstickstoff wurden mit trockenem Äther in ein Schiffchen gebracht, worauf der Äther durch Erwärmen auf 110° und Abkühlen im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffinschnitzeln möglichst vertrieben wurde. Dann wurde in einem Rohr gewaschenes und sorgfältig getrocknetes Kohlendioxyd darüber geleitet, dem zuerst geringe, später größere Mengen Bromdampf zugemischt wurden. Es resultierte ein ungleichmäßig rotbraun gefärbtes Produkt, aus dem mit trockenem Äther geringe Mengen Tellurtetrabromid ausgezogen werden konnten. Aus dem Rückstand löst absoluter Alkohol noch kleine Mengen einer anderen Substanz heraus, die beim Abdunsten des Lösungsmittels in rotorangefarbenen, stark glänzenden, nicht doppelbrechenden oktaedrischen Kristallen hinterblieb und sich beim Vergleich als identisch erwies mit dem Ammoniumhexabromtellurat $(\text{NH}_4)_2\text{TeBr}_6$. Der in Alkohol und Äther unlösliche Rückstand war hellgelb gefärbt, detonierte lebhaft in der Flamme und war unverändertes Ausgangsmaterial.

0,8 g des durch Wasserbehandlung aus dem Rohtellurstickstoff erhaltenen Präparats, das man kurz jetzt als Mischprodukt bezeichnen kann, wurden fein gepulvert in trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und zuerst ein Tropfen Brom zugesetzt. Die Bromfärbung bleibt auch beim Erwärmen bestehen, so daß also kein sofortiger Bromverbrauch erfolgt. Nach weiterem Zusatz von etwa 3 g Brom wurde der Ansatz im Wasserbad auf 73—75° erwärmt. Die Temperatur wurde unterhalb der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs gehalten, um eine etwa einsetzende Stickstoffentwicklung besser erkennen zu können. Im Verlauf von 20 Stunden war jedoch keine Gasentwicklung zu beobachten. Nachdem man noch eine halbe Stunde unter häufigem Schütteln bis zum Sieden erhitzt hatte, wurde der Tetrachlorkohlenstoff vom gelbroten Rückstand abgegossen und dieser mit Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. Im Lösungsmittel konnte nur Brom, aber keine Tellurverbindung nachgewiesen werden. Der Rückstand wurde dann weiter mit Äther ausgezogen, wobei geringe Mengen einer brom- und tellurhaltigen, aber stickstofffreien Substanz in Lösung gingen, die mit Wasser sofort unter Abscheidung von tellriger Säure hydrolysiert wurde, wahrscheinlich ein Gemisch von Tellurbromiden. Der in Äther unlösliche Rückstand, die Hauptmenge, war unverändertes Mischprodukt. Auch durch flüssiges Brom im Bombenrohr bei 100° entstanden nur minimale Mengen von stickstofffreien Tellur-Bromverbindungen, die Hauptmenge des Mischprodukts bleibt unverändert.

1 g Mischprodukt wurde in 125 cm³ trockenen Äthers nach Zusatz von 3 g Brom 5 Stunden unter Rückfluß im Sieden erhalten. Dann wurde der gelbrote Bodensatz mit einem Glasstab zerteilt und nach Zugabe weiterer 3 g Brom noch 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Äther abgegossen und einer Destillation unterworfen. Es gingen dabei Brom und Äther über, es blieb zurück eine fast farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 175°. Sie ist in kaltem Wasser unlöslich, sinkt darin unter und wird beim Kochen unter Auftreten von Aldehydgeruch und saurer Reaktion zersetzt. Es handelt sich offenbar um das von SCHÜTZENBERGER¹⁾ beschriebene Aldehydbromal CBr₃·CHO·CH₃·CHO.

Der nach dem Abgießen der Äther-Bromlösung hinterbliebene Rückstand wurde mit frischem Äther ausgezogen. Aus den Auszügen hinterblieben nach dem Verdampfen des Lösungsmittels etwa 0,7 g einer Substanz, die durch wiederholtes Auflösen in Aceton und Ausfällen mit Äther gereinigt werden konnte. Aus verdunstender alkoholischer Lösung kristallisiert sie in stark glänzenden, durchsichtigen, optisch isotropen, meist verzerrt oktaedrischen Kristallen von dunkelroter Farbe, die mit Ammoniumhexabromtellurat identisch sind.

Gefunden:	Te 20,10%	N 4,46%	Br 74,64, 74,32%
(NH ₄) ₂ TeBr ₆	,, 19,83%	,, 4,36%	,, 74,57%

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Chlor auf das Mischprodukt

Über die in einem Schiffchen in dünner Schicht ausgebreitete Substanz wird in einem Rohr trockener, gasförmiger Chlorwasserstoff geleitet. Es entstand dabei Tellurtetrachlorid und Ammoniumhexachlortellurat (NH₄)₂TeCl₆. Letzteres konnte durch Umkristallisieren aus Salzsäure analysenrein erhalten werden.

(NH ₄) ₂ TeCl ₆	Gef. Cl 56,1%
	Ber. ,, 56,5%.

In eine Suspension von Mischprodukt in trockenem, siedendem Äther wurde 2 Stunden lang trockenes Chlor eingeleitet. Es entstand dabei Tellurtetrachlorid, das mit Äther ausgewaschen werden konnte. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen. Aus der verdunstenden alkoholischen Lösung kristallisierten schwefelgelbe, reguläre, stark glänzende Oktaeder, identisch mit den Kristallen von Ammoniumhexachlortellurat.

¹⁾ P. SCHÜTZENBERGER, Lieb. Ann. 167 (1873), 87.

Marburg, Chemisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. November 1934.